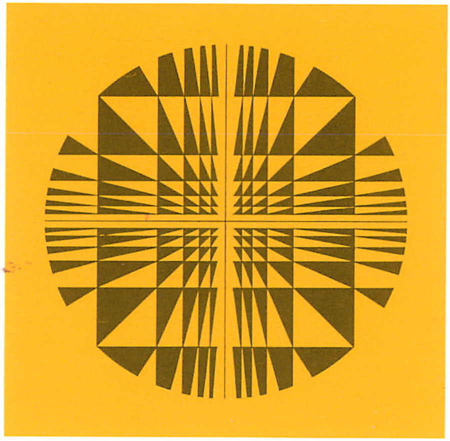
新物理学シリーズ 37　　培風館

統計力学 I

学習院大学教授 理学博士
田崎 晴明 著



新物理学シリーズ 37

統計力学 I

学習院大学教授 理学博士

田崎 晴明 著

培風館

はじめに

本書は，物理・工学・化学などの分野でマクロな系を扱う際に必須の基礎理論となる統計力学の本格的な入門書である (I 巻のみを入門書として読むこともできる[1])。主として物理に近い分野の読者を念頭に置いて執筆した。自習書としても，大学の専門課程での講義の教科書としても活用できる。

「入門書」と書いたのは，読者に統計力学の何らかの知識があることを仮定せず，必要なことがらはすべて責任をもって論理的に説明したということである。「本格的」と書いたのは，本書を通読すれば，統計力学の思想，道具立て，手法を着実に学ぶことができ，また，基本的な応用もひと通り見ることができるということである。本書を通読するためには，力学，解析力学，電磁気学，そして，初等的な量子力学の知識をもっていることが望ましいが，それら関連分野にかかわる内容についても，できる限り詳しく説明した。まだ量子力学を完全に学んでいない読者にも統計力学の醍醐味を知ってもらいたかったので，そのような読者にも配慮して，統計力学にとって不可欠な量子力学の知識についてもまとめておいた。

本書の内容と構成は，できる限り標準的なものにした。より正確には，私が「標準的」と信じる内容と構成にできる限り近いものにした，というべきだろう[2]。

私が「標準的な」教科書を書くにあたって心がけたのは，すべてごく当たり前のことである。必要とされる基礎知識を明確にし，一般的に知られていない事項については丁寧に説明すること。基礎的なアイディアを議論する部分と，応用を議論する部分を明確に分けて，読者の混乱を避けること。理論の基礎に関する抽象的な内容については，できる限り本質をついた簡潔な説明をすること。応用例として，物理的に重要で，かつ，統計力

1） I 巻で統計力学の一般論と基本的な応用を扱い，II 巻でより進んだ応用や基礎理論を取り上げる。I 巻を通読すれば，統計力学の思想と方法を完全に理解し，結晶の比熱や黒体輻射といった重要な応用例を学ぶことができる。

2） そういう意味で「標準的」な教科書はあまり見あたらない。

学の思想と方法を明確に描き出すような典型的なものを精選すること。応用例の解析については，計算の手法や手順も学べるように具体的に丁寧に書くこと。個々の問題について，物理的な背景や必要な予備知識も丁寧に説明すること。これらの目標を達成するため最大限の努力をしたが，まだ至らぬところもあろうかと思う。読者のご意見をいただければ幸いである。

目次を見ればわかると思うが，本書で扱う統計力学の応用例は（通常の基準からしても）標準的なものばかりである。理想気体，常磁性，高分子の弾性（5 章）は定番の初歩的な応用例である。固体の比熱（6 章），黒体輻射（7 章），量子理想気体（10 章）への応用では，それぞれ，連成振動の扱い，電磁場の固有モードへの展開と量子化，量子多体系の扱いの基礎について，統計力学の教科書にはあまり見られない詳しい解説をしたが，内容そのものはきわめて標準的である。相転移と臨界現象（11 章）についても，数学的に厳密な結果の解説を含めた点が類書とは異なっているが，基本的な素材はこれ以上ないほどに標準的である。

しかし，統計力学の枠組みを導入する部分（2 章, 3 章, 4 章）は，通常の教科書とはかなり趣を異にしている。多くの統計力学の教科書には，統計力学の導入について不必要に混迷した無駄の多い記述があると私は考えている。リウヴィユの定理，エルゴード性，H-定理といった，重要だが統計力学との関連は決して自明でない数理的な概念を未消化のまま（しかも，多くの場合，不正確に）紹介するものの，それらが本題の統計力学とどう関わるかは，けっきょく明確にならないことがほとんどである。その反面，自由エネルギーやエントロピーの統計力学的表現といった実用的かつ根本的な結果の導出が天下り的だったり不完全だったりする例を再三目にする。

本書では，マクロな系の平衡状態の普遍性についての経験事実を基本的な出発点に[3]，できる限り簡潔かつ直接的に平衡統計力学の形式を導き出す。理論面で重要な役割を果たすのは，「マクロな系では確率的記述を用いても確定的な予言ができることがある」という確率論の知見，そして，マクロな量子系の状態数の普遍的なふるまいである。私自身，長年の統計力学の講義の中で，統計力学の枠組みを導入するための複数のシナリオを検討してきたが，今は，本書で示したものが，物理的にみても数理的にみても最良だと信じている。もちろん，ここで示す導出法は私のオリジナルな発

3） 私は，この基本姿勢を大野克嗣氏から学んだ。

明などではなく，統計力学の基礎付けを真摯に考えている物理学者は（いろいろな微妙な違いはあるだろうが）よく理解しているものだと思う。ただし，このような考えが，教科書の形でまとまって解説されるのは，私の知るかぎり，これが初めてである。私は，ここで示す論法が「標準」になるべきだと信じているので，これから先，統計力学を学ぶ方，教える方，そして，統計力学の本を書かれる方たちの率直な反応に期待したい[4)]。

さらに，あまり多くの教科書で取り上げられない素材としては，（ミクロカノニカル分布とカノニカル分布などの）異なった確率モデルの等価性について，熱力学との関連を明確にしながら，詳しく議論した（9 章）。これは，やや基礎的な題材だが，統計力学についてじっくりと考えるためには是非とも知っておくべきである。関連して，マクロな量子多体系について数学的に厳密に知られている結果についても，詳しく解説した（付録 C)。このような数理物理学的な研究の成果が物理の教科書で取り上げられることはほとんどないのだが，安心して物理に集中するためにも，何が厳密に示されているかを知るのは重要だろう。

本書では，いくつかの重要な結果について，歴史的な発展の経緯を少し詳しく説明した。自然に潜んでいた普遍的な法則に人類がどのようにして気づいていったかを知るのも（物理そのものを知るほどではないが）興味深いと思うからだ。私は科学史の専門家ではないし，一次史料を検討して歴史を記述する余裕も能力もないが，だからといって無責任に不正確な歴史を解説してしまうわけにはいかないだろう。ここでは，科学史について比較的信頼できると思われる文献 [15, 9, 14, 10, 13] を参照しながら歴史についての説明を書いた。より軽いエピソードの類については，一般的な解説書や伝記（たとえば [11, 12]）も参照した。また，本文中に登場する科学者全員について脚注で簡単な紹介をしたが，その際には上記の文献以外に [16, 17] などを参照した。

私は，学習院大学に着任して以来ちょうど二十年にわたって統計力学の講義を担当してきた。毎年，試行錯誤をくり返しながら書きためた（書き殴った）講義用のメモもかなりの量になった。しかし，本書は私の講義のレジュメではないことを強調しておきたい。あえて私の講義との関係をつ

4） 個人的には，統計力学の基礎や導出について書きたいことは，他にも実にたくさんある。しかし，私が重要だと信じる観点をすべて述べていると，入門書の枠を大きく越えてしまうので，本書では最低限の記述を目指した。

ければ，これは，私が自分の講義を聴いてくれている学生さんたちに読んでほしいと考えてきた（私の頭の中の）「理想の教科書」を実現しようとした試みだと言うことができるだろう（もちろん，実際に実現できるものは頭の中の理想より数段劣っているわけだが）。

多くの読者が多くの反例を挙げて強く反対されるだろうことを覚悟のうえで，講義と教科書の関係についての私の意見（偏見）を述べておこう。私は，いかに優れた科学者によるいかに優れた講義だろうと，講義用のメモやノートをそのまま印刷したものが優れた教科書になるとは信じない。

自然科学や数学の講義というのは，学問の世界にどっぷりと浸かって日々を過ごしている生身の研究者が，学問の生きた姿を描き出し研究の現場の空気を感じさせながら，やはり生身の学生さんたちに，新しい視点や知識や知的技術を伝える場である。そこでは，決して論理的には割り切れない，学問に向かう人間の「構え」を伝えることができる。他方，講義時間と板書の制約があるため，詳細な知識や技術，厳密な論理を伝えることには限界がある。

教科書というのは，まったく別の伝達手段である。教科書を読むときには，各々の読者が作者と一対一で対峙し，独自のやり方で作者の伝えたいことを読み取ることができる。各々の段落を徹底的に吟味して論理性を検証し，以前の議論との関連性や整合性を厳しくチェックしながら，あたかも自らが理論を構築するように厳密に読書することも可能である。逆に，興味の赴くままに面白そうなところ，気になったところだけを拾い読みして，何かを得ようという読書もありうる。あるいは，大学での定期試験や大学院の入試に備えて問題の解き方を学ぼうという読み方があってもよい。教科書の作者は，どのようなタイプの読者がどのようなタイプの読み方をしても，何かをつかむことができるような，完成した一冊の本を提供することを目指さなくてはならないと私は考えている。成功したか否かは別として，以前に上梓した熱力学の教科書 [5] も，この統計力学の教科書も，そういうことを心がけながら書いた。

講義と教科書が別物であるといっても，もちろん，両者の間には深い関連がある。二十年のあいだ，学生さんたちの反応を見ながら試行錯誤をくり返して統計力学の講義の構成や内容を改良・変革していくにつれ，私の頭の中の「理想の教科書」の姿も大きく変わってきたと感じる。そういう意味で，本書が形をなしたのは，私の講義を聴いてくれた（そして，特に，

すぐには納得せず，様々な疑問をぶつけてくれた）多くの学生さんたちのお陰だと言っていいだろう。彼ら・彼女らに（何人もの顔と質問を思い出しながら）心から感謝する。

数年前に私が熱力学の教科書 [5] を書いたことはすでに述べたが，熱力学の教科書の執筆と，本書の執筆とは，精神的には大いに異なった作業になった。私にとっての熱力学は，美しく壮大な構築物（おそらく，人が作ったのではない構築物）であり，熱力学の教科書の最大の使命は，その美しい構造をもっとも明快な形で読者に伝えることだった。それに対して，私にとって統計力学は，生き生きとして多様な（しかし同時に雑多な混沌をも抱え込んだ）一つの「文化」と感じられる。もちろん，本書では，諸科学の基礎としての統計力学を明晰に伝えることに最大の努力を払ったのだが，それと同時に,「文化」としての統計力学のほんの一端でも描き出すことができればと願いながら筆を進めた。多くの読者に，堅実な知識と共に，生きた「文化」としての統計力学の香りと魅力が少しでも伝われば，私にとってこれほどの喜びはない。

本書（とそれに関連するテーマ）に関するご意見・コメント等は，私にメール[5]などの手段でお伝えいただければ大変ありがたい。また，本書の訂正や関連する演習問題などを専用の web ページ[6]で公開することを計画している。

私が本書の構想を固め最終的に書き上げるまでには実に多くの方々のお世話になった。大野克嗣氏には，統計力学の基礎をはじめとする様々な点について多くを教えていただき，また，本書の草稿にも詳細なコメントや提案をいただいたことを，深く感謝する。多くの友人や同僚たちと長年にわたって続けてきた統計力学にかかわる議論，そして，執筆を進めるうちに抱いた疑問に関する多くの専門家とのやりとりがなければ，本書は完成しなかっただろう。インターネットなどを通じて公開した本書の様々な段階での草稿を読んでくださって数え切れないほどの提案や指摘をしてくださった多くの皆さんの貢献も本質的だった。こうした方々全員のお名前を挙げる余裕はないが，Joel Lebowitz, Elliott Lieb, 青木慎也，荒川一郎，

5） hal.tasaki@gakushuin.ac.jp
6） http://www.gakushuin.ac.jp/~881791/statbook/

石井菊次郎，井田大輔，伊藤伸泰，稲葉肇，上田正仁，江沢洋，小川智也，川畑有郷，木村栄伸，小谷正博，小波秀雄，高麗徹，斎藤一弥，佐々真一，清水明，白井郁男，高橋和孝，高橋利宏，田崎明，田崎一二，田中彰則，戸松玲治，長岡浩司，西坂崇之，西森秀稔，早川尚男，原隆，平野琢也，廣田正夫，藤井賢一，藤原久志，真野博史，溝口正，宮沢透，村上亮，綿引芳之，渡辺澄夫，渡邉匡人の皆さんには改めて感謝したい。

本書を敬愛する先輩の物理学者でもある父・田崎明に捧げる。

2008 年夏

田崎 晴明

目　　次

II 巻目次

1. 統計力学とは何か

科学的な好奇心を多少なりとも持っている人間にとって，「世界を作っている物質はけっきょく何からできているのか？」，「宇宙の遙か果てはどうなっているのか？」という二つの問は，知的好奇心を無条件にくすぐる「面白い」問題であろう。これらは，それぞれ「物の小さなところの仕組みを知りたい」，「自分では行けない遠くの場所のことを知りたい」という自然な好奇心を徹底的に外挿し，極微の素粒子の世界と，広遠な宇宙にまで押し広げたものである。これらは，人の好奇心を刺激することがほぼ自動的に保証された「面白いことが自明な問題」の二つの典型的な例だ。

これとは対照的に，**科学の知識が進んだために，それまで自明の経験事実とみなされていたことが深遠な疑問へと変貌する**という事がしばしば生じる。こういった問題の面白さは，さほど自明とはかぎらない。たとえば，宇宙のあり方の認識についての最初の革命によって，静止した大地の上の天空を太陽や月や星々がめぐるという天動説がくつがえされ，地球は自転しながら太陽のまわりを公転する球体だとする地動説が信じられるようになった[1)]。しかし，地動説という科学的な知識が得られたとき，天動説を単なる非科学的な時代遅れの信念として捨て去ってしまうのは科学的な態度ではない。実際，地上でのわれわれの限定された経験[2)]に照らし合わせる限り，天動説はきわめて自然かつ単純明快な描像である。それに対して，

1） 天動説，地動説に対応する英語は，それぞれ geocentricism, heliocentricism である。つまり，地球中心説，太陽中心説という意味だ（論理的には，天動説＝地球中心説とはいえない）。

2） ただし，フーコーの振り子の観察や，惑星の運動の徹底的な観察のような，「凝った」経験ではなく，もっと「普通の」（あるいは，生物としての人間にとって素直な）経験を指す。

地動説は直観的に不自然に感じられるばかりでなく，「地球が自転しているなら，なぜわれわれは振り落とされないのか？」といった新たな多数の疑問を生む。地動説に立脚する科学は，単に地球の運動についての正しい描像を提出するだけでは不十分であり，なぜわれわれにとって天動説が自然に感じられるのかという点まで論理的に説得力をもって説明しなくてはならないのだ[3]。

ミクロな世界についての科学の発展に伴って，これと同様な，いや，はるかに深刻な問題が派生した[4]。われわれの世界には人間の五感では直接に認識できないミクロな構造があるという事実，すべての物質が分子・原子（あるいは，さらに小さな素粒子）といった「粒子」で構成されているという事実は，われわれの日常的な直観とは，おそろしいほどに相容れない。広大に思える地球も宇宙の中のごく小さな惑星の一つにすぎないという事実を知って愕然としない人はいないだろうが，しかし，より身近な（つもりになっている）身のまわりの全ての物体やわれわれ自身の肉体までもが，百種類ほどの原子（あるいは，陽子と中性子と電子）が集まってできたものだという言明は，人間の自然な精神にとって，より受け入れがたいものではないだろうか？　そして，いったんこの事実を認めてしまえば，われわれの日常世界での体験のほとんどすべてが深遠な科学的な謎になる。なぜ岩はしっかりと硬いのか，なぜ水は冷たくさらさらと流れるのか，なぜ木々は緑で空は青いのか？　さらには，自分の体は「粒」からできてるはずなのに，なぜ本人は「粒」らしく感じないのか？　この世界の多様さ，安定性，美しさ，など，すべての「当たり前」だった経験事実が，おそろし

3）もちろん，そのような説明は，ニュートン力学によって完全に達成されている。ちなみに，ニュートン力学によって得られる太陽系の天体の運動についての理解は，単なる地動説ではないことに注意しよう（いうまでもなく，ニュートン力学ではすべての慣性系は対等だし，必要ならば（地球に固定された座標系のような）非慣性系を用いてもよい。ただし，太陽系の運動は，太陽系全体の重心が固定された座標系で記述するのがもっとも見通しがよく，それは太陽が静止した座標系にきわめて近い）。

4）「ミクロ」と「マクロ」は本書を貫くキーワードだが，これらの概念にあらかじめ厳密な定義を与えることはしない。その意味は議論の文脈の中で自然と明確になっていくはずである。ミクロは microscopic（微視的）の略で，大ざっぱにいえば，原子や分子の存在が本質的になるような（細かい）長さやエネルギーのスケール（あるいは，そういったスケールからものを見ること）を指す。マクロは macrocscopic（巨視的）の略で，原子や分子の存在が直接には感知できないような（粗い）スケール（あるいは，そういったスケールからものを見ること）を指す。よって「マクロな系」とは，きわめて多くの原子や分子からなる大きな系ということになる。本書では，より踏み込んで，平衡状態において熱力学が成立する程度に大きな系を「マクロな系」と呼ぶことにする。

く込み入った説明を要する非自明な事実へと昇格（あるいは転落）してしまうのである。

地動説の場合と同様，ミクロな世界についての科学も，分子や原子や素粒子の存在を単に暴くだけでは，人の知的営為として不十分なのである。ミクロな構成要素の存在が必然であることを立証するかたわら，マクロな世界がわれわれが知っているような姿をとってわれわれの目に映り手に触れるのは何故か，人類が分子・原子・素粒子の存在に気づくのにこれほどの時間がかかったのは何故かについても，満足のいく論理的な解答を用意する必要がある。つまり，**ミクロな世界の存在が明らかになった以上，目に見えないミクロの世界の法則と，経験できるマクロな世界の現象を，論理的に結びつける科学が必要になってくる**のだ。それは，ミクロな構造をもった世界にマクロな知的生命が発生し世界を論理的に理解しようと試みたとき，必然的に生まれてくる科学研究の流れといっていいだろう。そして，私自身のかなりバイアスのかかった意見を述べれば，こういった科学は「面白いことが自明」ではないが，ある程度の知的背景を獲得したときに真の深さと面白さが浮かび上がってくるような深淵かつ重要な問題の一つなのである。

予想されるように，ミクロの世界とマクロの世界を結ぶのは，きわめて非自明で困難な課題であり，今日でも未解決の点は無数にある。それでも「平衡状態」と呼ばれる限定された状況については，ミクロな世界の法則がどのようにしてマクロな世界と対応するかについての，ほぼ完全な一般論が得られている。それは，人類の科学の中でももっとも大きく成功した基礎分野の一つであり，**平衡統計力学**あるいは単に**統計力学**と呼ばれている[5)]。統計力学は，マクロな系の平衡状態を扱う際の必須の言葉であり，物理，工学，化学などの諸分野の基礎の一つになっている。同時に，統計力学は，様々な非自明で魅力的な研究が展開する生きた研究の舞台でもある。

ずいぶんと前置きが長くなったが，この章は，統計力学についての本格的な議論に入る前の準備の章である。まず，1-1 節で，精神的な準備とし

5） 厳密にいえば，単に「統計力学」という場合には「平衡状態」に限定しないより広い統計力学を指すと考えるべきだろう。しかし，「非平衡状態の統計力学」は部分的にしか完成していない分野なので（4-1-5 節を参照），「統計力学」という言葉で「平衡統計力学」を指すことが多い。本書でも特に断らない限りは，その流儀を使う。「統計物理学」という言葉もよく用いられるが，個人的には，大きく隔たった階層の物理を結びつけるための，より一般的な営みを指すのに用いている。

て，統計力学という学問の特徴を，歴史的な背景にも触れつつ，描き出す。1-2 節では，本書を読む際に注意すべき点などを説明する。

1-1 統計力学とその背景

本節では，いくつかの観点から，統計力学の背後にあるものを描き出しておきたい。この節を読まずに 1-2 節に進んでも困ることはないだろう。1-1-1 節では，上で話が出たミクロな世界の科学の発展の歴史をごく簡単に見る。1-1-2 節で統計力学の誕生の歴史を簡単に述べ，1-1-3 節で，現代の統計力学という学問分野の性格について議論する。

1-1-1 ミクロな世界の発見

遠くギリシャ時代にデモクリトス[6)]ら哲学者がアトム（原子）の性質を議論し，ローマの詩人ルクレティウス[7)]が空気中のホコリがめまぐるしく動き回る様子になぞらえてアトム（原子）の運動を描き出してみせたことは多くの読者がご存知だろう。しかし，このような古代の**原子論** (atomism) でいうところの「アトム（原子）」は，現代の科学での分子や原子とは根本的に異なった概念である。まず，古代の原子論は，日常的な言語で語られる一種の「物語」にすぎない。原子論によって，日常的に体験する様々な現象の「説明」を与えることはできるが，そこから新たな現象を予言したり世界を制御する新しい方法を導くということはできなかった（というより，そんなことをしようという気もなかったのだろう）。さらに，古代の原子論は，単に日常的な（マクロなスケールでの）経験事実を整理するための考えであり，何らかの経験的な必然性に支えられた議論ではなかった。アトム（原子）があると考えることもできるが，しかし，別にそのように考えなくてはならないという必然性はなかったのである。

ギリシャ時代に科学的な原子の概念の萌芽があったとするのは明らかに誤った考えだが，彼らの考えていたアトム（原子）が，科学的に明らかに

6） Democritos (B.C. 460 頃– B.C. 370 頃) ギリシャの哲学者。レウキッポスの原子論を受け継いで発展させた。空虚の中を不可分の原子が飛び回るという世界像を提唱したとされる。

7） Titus Lucretius Carus (B.C. 95 頃–B.C. 55 頃) ローマの詩人。ギリシャの哲学者エピクロス（Epikuros, B.C. 341 頃–B.C. 270）の思想を伝える哲学詩「事物の本性について」を残した。

された分子や原子の日常言語による比喩的な説明と酷似しているのは，きわめて興味深い事実だ。「物質を構成する究極のミクロな要素」というアイディアは，人間の知性にとって何らかの意味で自然なのかもしれない[8)]。

近代科学が発展しても，原子論の状況はさほど変わらなかった。原子というものがあると考えてもよいが，そう考えるべきだという必然性はなかったのだ。また，原子の存在を認めたとして，原子の性質については何ら「決め手」がなく，観察事実と一致するように，好き勝手な性質をご都合主義的に原子に付与することができた。これでは，科学にはならない。

分子・原子の描像をめぐる状況が大きく変わるのは，実に十九世紀初頭になってからである。化学反応についての定量的な知見の蓄積を整理していく中で，ドルトン[9)]は何種類かの原子の結合や解離という描像で化学反応を記述することを提唱した。ただし，当初は，今日でいうところの原子と分子の区別が明確でなく多大な混乱があった。「圧力・温度が一定なら，同じ体積の気体の中の分子数は，気体の種類によらず，等しい」という**アヴォガドロ[10)]の法則**（もちろん，今日から見れば，近似法則だが）が提出され，基本的には，今日と同じ描像が確立した。物質の究極のあり方についての思弁ではなく，膨大な経験事実に定量的に立脚した原子論が生まれたのだ。

原子・分子の描像が化学反応の理解に有用であることは，化学者たちのあいだで広く認識されるようになった。しかし，描像が明確に整理されても，原子・分子は，正しい科学ではなく，何か胡散臭い（うさんくさい）ものだとする風潮が長く続いたという。実際，原子・分子が本当の「実在」なのかという点について真摯な疑問があったはずだ。たとえば，アヴォガドロの法則は一定の体積の気体は定まった個数の分子からできていると主張するわけだが，具体的に何個の分子があるかという情報は与えない。言いかえれば，アヴォガドロ定数の具体的な数値はわからないということだ。化学反応を扱う際には，分子数や原子数の比だけが問題になるから，アヴォガドロ定数を知

8） しかし，アリストテレスは（経験事実から類推した「運動の法則」に基づいて）原子論を強く攻撃したわけだから，すべての人にとって原子論が自然な考え方というわけではなかったのだ。実際，素直な生活感覚からすれば，原子論というのは「気持ち悪い」考えだと私は思う。

9） John Dalton (1766–1844) イギリスの化学者。原子論を打ち出した『化学哲学の新しい体系』を出版したのが 1808 年。

10） Amedeo Avogadro (1776–1856) イタリアの化学者。アヴォガドロの法則を提唱したのは 1811 年。

らなくても化学反応の理論はちゃんと役に立つのである。これは，化学反応の分子論の利点ではあるが，同時に，科学としての弱みでもある。

物理学者のサイドから原子・分子についての本格的な議論が進められるようになったのは，十九世紀半ばになって，気体分子運動論の研究が始まってからである（気体分子運動論については，次節で述べる)。気体分子運動論は，基本的には，既に知られていた気体の（マクロな）諸法則を，原子・分子の描像に基づいて（再）導出する営みである。そのため，化学反応論と同様，多くの結果はアヴォガドロ定数の具体的な値に依存しない。これもまた，この方法の利点であると同時に弱みであった。

興味深いことに，一部の物理学者からは，原子・分子の実在に関して強く懐疑的な意見が提出された。マッハ[11)]やオストヴァルト[12)]に代表されるエネルゲティーク[13)]の推進者は特に原子論に批判的だった。原子・分子は，見ることも，触れることも，数えることもできず，経験や実験の対象にはならない。彼らは，物理学が対象とすべきなのは，直接的な観察と実験の結果だけであり，それら観測事実のあいだに成立する法則を明らかにすることを物理学の課題であるとした。たとえば気体の性質を議論する際，重要なのは，マクロな観測量である体積・圧力・温度のあいだに成立する関係を知ることであり，それは熱力学において達成されている。気体分子運動論は，さらに踏み込んで，これらの関係を（仮想的な）分子や原子の性質をもとに説明しようと試みるわけだが，すでに十分に理解が進んでいる熱力学を実体の不明な別の理論をもとに説明することにどんな意義があるのかと批判するのである。マッハの言葉を引用すれば，原子や分子というものは,「われわれの感覚諸知覚や諸表象の合法則的な諸関係を，経済的に叙述し直観するための概念にすぎず」客観的に存在している外界の構成要素ではないということになる。

今日では，原子・分子が存在することを示す無数の証拠があるうえに，ミ

11） Ernst Mach (1838–1916) オーストリアの物理学者，哲学者。超音速とジェットの研究がある。速度を音速との比で表すマッハ数の概念を導入した。科学哲学にも多くの業績があり，ニュートン力学の絶対時間と絶対空間の概念の批判的な検討は（少なくとも初期の）アインシュタインに大きな影響を与えた。1895 年からはウィーン大学の哲学教授。

12） Friedrich Wilhelm Ostwald (1853–1932) ドイツの化学者。化学親和力などについての研究がある。1909 年にノーベル化学賞。ボルツマンとは，原子論をめぐる学問上の論敵であったが，個人的には親しい友人だったという。

13） 詳しく知らないのだが，熱力学を規範として，マクロな量だけで完結した物理学の統一的な記述を作る試み程度に理解している。

クロな原子・分子の存在をもとにして，われわれの目に見えるマクロな系の諸性質を正確に導くことができる（それが，統計力学だ）。このような今日の状況を踏まえれば，原子論に向けたマッハらの批判の説得力はほとんど失われてしまったと言っていいだろう[14]。しかし，当時は，原子・分子についての理論的理解もきわめて未熟であり，原子・分子の存在を示す実験事実もほとんど得られていなかった。マッハは，ウィーン大学の哲学教授になったほどの人物で，哲学的にも徹底的に理論武装していたため，原子・分子を擁護する物理学者は，それなりの「苦戦」を強いられることになった。原子・分子を認める立場から，マッハらの批判をまっこうから受け止め，論争の最先鋒に立ったのが，（本書の「主役」の一人である）ボルツマン[15]だった。

14）　とはいえ，経験事実と仮説を厳しく峻別すべきだという姿勢，また，（熱力学のような）マクロな物理理論が観測可能な量のみで記述しうるべきだという信念などは，今日から見ても，本質的に重要だと思う。マッハらを単に旧弊な概念にしがみついた「わからず屋」と描く文献も多いが，それは誤解である。

15）　Ludwig Boltzmann (1844–1906) オーストリアの物理学者。中流の裕福な家庭に生まれ，（十五歳で父を失ってはいるが）若い頃から学問に打ち込んだ。ウィーン大学でシュテファンの学生となり，原子論や電磁気学の重要性を学んだ。早熟の天才であり，早々と非凡な才能を発揮して精力的に研究を進めた。熱力学第二法則を力学的に正当化する野心的な論文を書いたのが二十二歳の 1866 年であり，1872 年には不滅の業績であるボルツマン方程式の論文を発表している。

ウィーン大学の数学教授を三年間つとめた後，1876 年に，家庭をもってグラーツ（オーストリアではウィーンに次ぐ大きな都市）の大学に物理学教授の職を得て物理教室を指導する立場につく。グラーツでの十四年間は，最後の時期を除けば，学問的にも実り多く（1884 年には，シュテファン・ボルツマン則の証明と統計力学の体系の構築という偉大な仕事を二つ仕上げている），個人的にも幸福な時代だったようだ。しかし，彼自身は最高級の物理学者とみなされているのに，グラーツが超一流の大学でないことに，もどかしさを感じていたとも言われる。そして，1888 年，世界的にみても最高峰のベルリン大学からの誘いを受けるのだが，同意したと思うと即座にそれを撤回したりと不安定な反応を示す。結局ベルリンからの誘いは断ったものの，すぐに 1890 年にはミュンヘンに移る。この時期には，彼の名声はいよいよ高まり，1894 年には，オーストリアのもっとも権威ある大学であり古巣でもあるウィーン大学に迎えられる。普通なら，これで「出世街道」の終わりなのだが，1900 年には，ウィーンからライプチヒに移る。しかし，結局ライプチヒにも落ち着かず，1902 年にはウィーンに戻っている。新しいところに移るたびに，移ったことを後悔するという不安定な生活だったようだ。

彼自身，「わたしはよく，非常に愉快かと思うと，わけもなくひどい憂鬱に沈んでしまうが，このような気分の移り易さは，わたしが謝肉祭の大騒ぎの夜に生まれたことに，原因があるのかも知れない（[11], p. 245)」と冗談まじりに語っているように，ボルツマンは躁鬱（そううつ）的な傾向をもった人物だったようだ。1906 年の夏，前年の華やいだアメリカ旅行から戻った後のボルツマンは，精神的にきわめて不安定な状態にあり，大学を休講にし，風光明媚なドゥイノの地で静養し，健康の回復につとめていた。一時期は精神の安定を取り戻したかに見えたが，結局は，不安定な感情の波にさらわれ，9 月 5 日，自ら命を絶った（今，それからちょうど百年がたった夏に，私はこの原稿を執筆している）。

ボルツマンは多くの長い論文を書いたが，彼の書くものは決してわかりやすくはない。ア

ここで，彼らの論争の内容をたどることはしない。マッハらの批判があろうとなかろうと，原子・分子が実在であると主張するためには，大きさや質量といった原子・分子の基本的な性質が決定できなくてはならない。特に基本的なのは，「原子・分子の個数」を数えてみせること，つまり，（1モルの物質中の分子の個数である）**アヴォガドロ定数**を求めることである。アヴォガドロ定数が決定できなければ，分子も原子も，マクロな現象を説明するためのみに持ちだされた仮説にすぎないということになってしまう。しかし，マクロな存在であるわれわれ人間が，経験事実のみを通じて「原子・分子の個数を数える」のは（今日から見ても）至難の業に思える。

実験事実に基づいて分子の大きさとアヴォガドロ定数を求める試みを最初に実行したのは[16)]，ロシュミット[18)]である。彼は，1865 年に，気体分子運動論による考察と，気体の粘性と液体の密度についての実験事実を使って，分子の直径を評価した。彼の結果をアヴォガドロ定数に換算すると $N_{\mathrm{A}} \sim 0.5 \times 10^{23}/\mathrm{mol}$ となる[19)]。

分子の大きさやアヴォガドロ定数の数値が得られたことによって，原子・分子の描像はより具体的になった。ただし，これによって原子・分子の存

インシュタインも，ある学生に「ボルツマンの仕事を読むのは容易いことではない。理解できていない偉大な物理学者もいる」と語ったという。そのためにボルツマンの業績への誤解も多いようだ。たとえば，一般の理解とはちがって，ボルツマンが 1884 年の重要な論文でギブスに先駆けて統計力学の一般論を完成させていたことが最近になって何人かの研究者 [14, 10] に指摘されている。

ボルツマンは音楽を愛好し，ベートーベンの交響曲（のリストの編曲版）を好んでピアノで演奏したという。子供の頃には，まだ作曲家として大成していなかったブルックナーからピアノを習っている。

16） それ以前にも，表面張力を用いて分子の大きさを決めようという 1815 年のヤング (Thomas Young) の試みがあったが，決定的とはいえなかった。また，1857 年に，ジュール（次の脚注 17）を見よ）が気体分子運動論に基づく明快な理論から，気体分子の速度を求めている。

17） James Prescott Joule (1818–1889) イギリスの物理学者。醸造業者の家に生まれ生活には困らなかった。大学には所属せず自宅の一室を実験室にして研究を進め，1847 年に「熱の仕事当量」を求める研究，つまり，熱と仕事は同じエネルギーの別の形態であること（熱力学の第一法則）を示す研究を発表した。

18） Josef Loschmidt (1821–1895) オーストリアの物理学者，化学者。貧しい農家に生まれたが，勉学に特異な才能を示し，科学を学ぶ。学位をとっても職がなかったので，化学の知識を生かした実業の道を選ぶのだが，実際には実務的能力は低く，三十代で破産してしまう。再びウィーン大学に戻り研究を再開し，気体分子運動論や化学結合論などで重要な業績を残す。初めての論文を書いたのは四十歳のときである。学生としてウィーン大学にやってきた若きボルツマンにとって，ロシュミットは，学問的にも人間的にも，よき先輩であった。また，ボルツマンの熱力学第二法則のミクロな導出へのロシュミットの批判は，ボルツマンが不可逆性についてより深い理解に達するための重要なきっかけになった。

19） ドイツ語圏では，アヴォガドロ定数はロシュミット数と呼ばれている。

在が立証されたと考えてはいけない。ロシュミットは，原子・分子の存在を仮定し，気体分子運動論を認めたうえで，一連の実験結果に基づいて「分子の大きさ」や「分子の個数」と解釈できる数値をはじき出したのである。原子・分子を認めない立場からすれば，これらの数値に意味などない。

しかし，原子・分子の存在を仮定したうえであっても，全く異なった方法で求めたアヴォガドロ定数の推定値が一致すれば，話は大きく変わってくる。原子・分子の存在は確固たるものになっていくだろう。ロシュミット以降，そのような研究が数多く行なわれた。1873 年には，（ロシュミットが測定した）二種の気体の混合の際の拡散係数についての考察から，マクスウェル[20]が，現代の値により近い $N_A \sim 4 \times 10^{23}$/mol を得ている。アヴォガドロ定数を求める試みとして歴史的に有名なのは，アインシュタイン[21]が 1905 年に発表したブラウン運動の理論である。アインシュタインは，水中に浮遊する 1 μm 程度の大きさの微小粒子が次々と衝突する水分子から力を受けて独特の不規則な運動をすることを示し，さらに，その運動を解析することでアヴォガドロ定数が評価できることを示した[22]。この

20） James Clerk Maxwell (1831–1879) スコットランドの物理学者。十九世紀を代表する偉大な物理学者だ。電磁気学の体系をまとめ上げたのは不朽の業績である。土星の輪を構成する塵の運動を議論し，そこで開発した統計的手法を，気体分子運動論に導入した。電磁気学と気体分子運動論は彼の研究の二本の柱だった。実験の腕も優れていたらしく，1861 年には世界で初めてのカラー写真を作ったという。

21） Albert Einstein (1879-1955) 文句なく前世紀最高の，そして，おそらくは（今のところ）史上最高の，物理学者である。ドイツ生まれのユダヤ人。スイスの大学で学んだ後，大学で職を得ることができず特許局に勤めていたが，その業務のかたわら物理の研究を進め，1905 年には，光量子仮説（7-4-1 節参照），ブラウン運動の理論，特殊相対性理論という，物理学の流れを変える三つの論文を発表した。その後，ヨーロッパのいくつかの大学に勤めた後，1930 年代にナチスの台頭から逃れてアメリカに移り，残りの生涯をプリンストンの高等研究所で過ごした。上記の仕事の他，一般相対性理論の構築という偉大な業績を始めとした，数多くの超一流の仕事を残した。

もちろんすばらしく頭がよく計算力も抜群なのだが，彼の何にもまして偉大な点は，混沌とした実験事実と未完成の理論の中から，何が信頼しうるかを見抜くおそるべき洞察力をもっていたこと，そして，それらを足がかりに次の時代の理論を創造してしまう圧倒的な力をもっていたことだろう。本書でもそのような実例をいくつか見ることになる（6-1 節，7-4 節，そして 10-4-1 節）。

アインシュタインというと，相対論にばかり目が向くが，少なくとも初期のアインシュタインにとっては，ミクロとマクロを結びつけることは最大の関心事だったと思われる。また，アインシュタインは物理学における確率論的なゆらぎ（2-2-1 節を参照）の取り扱いの達人であり，ゆらぎの解析を通じて，統計力学や量子論に本質的な貢献をした。ブラウン運動の理論は，その一例である。

22） アインシュタインは，他にも，黒体輻射のレイリー・アインシュタイン・ジーンズの法則（7-3 節を参照）を用いる方法，電流ゆらぎを用いる方法，臨界乳光を用いる方法など，アヴォガドロ定数の決定法をいくつも考え出している。

理論は，ペラン[23]の 1908 年からの見事な実験によって検証され，ここでも $N_{\rm A} \sim 6 \times 10^{23}$/mol に近い値が得られた。ブラウン運動の問題は，単にマクロな現象を原子・分子で解釈し直すのでなく，分子の乱雑な運動が直接引き起こす運動を調べることを提案しているので，原子・分子の存在を示す強い証拠とみなすことができる。実際，原子論に批判的だったオストヴァルトも，ペランの実験の結果を知り，ついに原子・分子の存在の実験的な証拠が得られたとして，原子論を認めるようになったという。そういう事情もあり，多くの文献にブラウン運動の理論と実験が原子・分子の存在の最終的な証拠を与えたという記述があるが，より重要なのは，この頃までに，気体の諸性質，ブラウン運動，黒体輻射のスペクトルを始めとした様々な方法でアヴォガドロ定数が評価され，すべてが $N_{\rm A} \sim 6 \times 10^{23}$/mol に近い結果を示していたことである[24]。原子・分子が単にマクロな現象を「経済的に叙述し直観するための概念」にすぎないなら，これほどに広範な（そして，互いに独立に見える）実験結果がほぼ等しい $N_{\rm A}$ の値を示唆するという整合性は，全くの奇跡であろう。こうして，二十世紀の初頭には，原子・分子の実在を疑う物理学者はほとんどいなくなった。すでに物理学はよりミクロな世界に向かって動き始めており，この時期には，電子，原子核，放射能も発見され，量子論の扉が開かれていた。科学者社会が原子・分子の存在を最終的に受け入れるまでにこれほどの時間がかかったことは意外に思えるかもしれないが，目に見えない存在を受け入れるというのは，それほどに大きなステップだったのである[25]。

1-1-2 統計力学の誕生

ミクロな原子・分子の存在を認め，さらに，それらが力学の法則に従う

23） Jean Baptiste Perrin (1870–1942) フランスの物理学者。1926 年にノーベル物理学賞。

24） 現在では，アヴォガドロ定数は 12 g の ^{12}C の中に含まれる原子の総数と定義されている。本書を執筆している時点での，アヴォガドロ定数のもっとも正確な値は，日本の産業技術総合研究所で測定された $N_{\rm A} \simeq 6.02214179(30) \times 10^{23}$/mol（かっこの中の「30」は最後の二桁に可能な不定性を示す）である。ちなみに，この値は，X 線結晶密度法という方法を用いて，1 kg 程度の単結晶シリコンの球の質量，同位体組成，原子数を正確に測ることで得られた。

25） そして，科学者というのは，それほどに慎重で批判的である（あるいは，あった）ということだ。原子論を認めた後のオストヴァルトの言葉「これまで原子論に反対してきたのは，原子・分子の実在を示すなんの実験的証明もなかったからだ。批判をし理性によって問いつめることは，科学を進歩させるためになくてはならないものである」は（事実認定はともかく，精神としては）正しい。

ことを仮定して，マクロな世界での様々な現象を導くのが統計力学である。このような科学は，まず気体を対象にして発展した。統計力学の前身にあたる，気体についての研究を**気体分子運動論** (kinetic theory of gas) という。

気体分子運動論を最初に展開したのは，ベルヌーイ[26]だとされる。彼は，気体の圧力は気体分子が衝突の際に壁に及ぼす力の総和だという描像を提唱した。これは 1738 年の仕事であり，ベルヌーイが時代を大きく超える発想力をもっていたことがわかる。

しかし，気体分子運動論が本格的に発展するのは，熱力学が整備され，気体のもつ性質がより詳しくわかってからである。特に重要な出発点になったのは，1857 年のクラウジウス[27]の論文だった[28]。クラウジウスの気体分子運動論では，すべての分子が同じ速さをもつという非現実的な仮定が設けられていた。この点を改良し，様々な気体分子が異なった速度をもつ状況を正しく扱ったのが，マクスウェルである。彼の 1859 年の論文で，理想気体の速度分布であるマクスウェル・ボルツマン分布 (5.6.6) が導入された。この段階で，力学的な問題を確率論の言葉で記述するという，統計力学の一つの基盤が導入されたことになる。さらに，1868 年に，ボルツマンが，マクスウェルの理論をポテンシャル中の理想気体にも拡張した (5-6-3 節を見よ)。この仕事によって，平衡状態において力学的エネルギーが果たす特権的な役割が明らかにされ，気体分子運動論は統計力学に大きく近づいた。

統計力学は，理想気体という制約なしに，一般的な相互作用をもつ任意の多粒子の系に適用できる普遍的な枠組みである。気体分子運動論の成功を踏まえて，熱力学の普遍性を見直すことで，普遍的な統計力学への道が拓けたと推測される。一般的な物理学史（たとえば [15]）では，一般性のある平衡統計力学はギブス[29]の 1902 年の著作で初めて整備されたとされ

26）Daniel Bernoulli (1700–1782) スイスの数学者一族ベルヌーイ家の一人。物理に最も多く登場するのが，このダニエル・ベルヌーイである。彼自身は，オランダ生まれ。最大の業績は流体力学におけるベルヌーイの定理だろう。

27）Rudolf Julius Emmanuel Clausius (1822–1888) ドイツの物理学者。現代的な熱力学を完成させ，エントロピーの概念を導入した。彼の熱力学の定式化は（決してわかりやすいものではないと思うのだが），後々にまで強い影響を与えた。

28）クラウジウスの前にも，いくつかの試みがあったが，大きな流れにはつながらなかった。たとえば [12] を見よ。

29）Josiah Willard Gibbs (1839–1903) アメリカの理論物理学者，数学者。Gibbs の末尾の s は z のように濁って発音するので，本当なら「ギブズ」あるいは「ギッブズ」と表記すべきなのかもしれない（しかし，母音を伴わないで軽く発音される z に比べると，母音を

ている。しかし，近年の文献 [14, 10] では，ボルツマンの 1884 年の論文に統計力学の一般論がまとめられているという考えも示されている。4-2 節の冒頭を参照。アインシュタインも，1902 年から 1904 年の三つの論文で，

伴う日本語の「ズ」は随分と響きが違う)。ただ，日本では慣習的にギブス（あるいは，ギッブス）と表記し発音することが多いので，ここではそれに従う。

イェール大学の聖書文献学の教授の家に生まれ，親から家と財産を受け継いだ。それが知られていたためであろうが，彼は 1871 年から母校のイェール大学に無給（！）の数理物理学の教授として勤めている（1880 年に，彼が別の大学に誘われてからは，少々の給料を受け取るようになったという)。生涯独身で，親から受け継いだ家に，二人の姉とその家族とともに暮らした。

ギブスは，学位をとってしばらくした 1866 年から三年間，ヨーロッパに滞在し，パリ，ベルリン，ハイデルベルクの大学でそれぞれ一年間を過ごしている。リウヴィユ，ダルブー，クロネッカー，ワイエルシュトラス，ヘルムホルツ，キルヒホッフらの講義を聴講したが，ヨーロッパの研究者と交流したり研究活動に従事した形跡はないという。

ギブスは，アメリカに戻って一人で研究を続け，三十四歳になった 1873 年にようやく熱力学における幾何学的な方法についての論文を発表する。これに続く，1876 年と 1878 年の三つの論文が，ギブスの一つ目の偉大な業績である。ギブスは，それまで諸量が場当たり的に定義されていた熱力学に，数学的にもっとも整備された視点と記法を導入した。それによって，ごく自然に，ギブスの自由エネルギーや化学ポテンシャルなどの新しい量を定義し，それらを用いて，化学反応なども含めた広い適用範囲をもつ現代的な熱力学を作り上げたのである。熱力学の構造にとって本質的な，完全な熱力学関数（[5, 6, 7] および本書の 9-1 節を参照，ギブス自身は基本関係式と呼んだ）の概念も彼が導入した。ギブスの熱力学についての業績は，数学的な構造を明確にとらえることが，実用的に重要な進歩につながりうることを示す好例である（ただし，ギブスの数学的な体系は応用科学者には近寄りがたく，その有用性が理解されたのはかなり時が経ってからであった)。ギブスには，ベクトル解析など数学の業績もある。彼の最後の著作が，1902 年の "*Elementary Principles in Statistical Mechanics: Developed with Especial Reference to the Rational Foundation of Thermodynamics*" であり，ここに美しく整備された統計力学の現代的な体系がまとめ上げられている。

ギブスとボルツマンは同時代を生きたわけだが，二人は様々な意味で対極的だ。ボルツマンが当時の科学の中心地のヨーロッパで科学界の頂点に位置し社会的にも名士となったのに対し，ギブスは当時は科学の世界では僻地だったアメリカで研究を続けた。ヨーロッパの一部の科学者には高く評価されていたが，いかなる意味でも，著名な科学者ではなかった。ボルツマンが数多くの科学者たちと活発な（時には熾烈な）論争をくり返しながら膨大な数の論文を書いたのに対し，ギブスは他の科学者との交流をほとんどもつことなく黙々と研究し凝縮されたアイディアと結果をごく少ない論文や本にまとめ上げた。さらに，ボルツマンは学生に向かって「エレガントさなど，仕立屋と靴屋にまかせておけ」とくり返していたほどで，研究の結果をエレガントにまとめ上げることに興味はなかったようだが，ギブスは自らの知見をもっとも簡潔に美しくまとめることを好んだようだ。ギブスの熱力学の論文が「あまりに凝縮されており，ほとんどの人，いや，すべての人にとって，難しすぎる」ので是非とも長い解説を書くようにとレイリー卿（253 ページの脚注 22）を見よ）が勧めたときも，ギブスは，逆に，その論文は「長すぎる」と思うと答えているという。1892 年に書かれたその手紙の中で，ギブスは 1902 年に出版されることになる統計力学の集大成の著作について，次のように述べている。「今，私は，演繹的な観点からみた熱力学 (thermodynamics from the a priori point of view) について，というよりむしろ『統計力学』についての著作を準備すべく努めています。そこでの主要な興味は熱力学への応用ですから，これは，マクスウェルとボルツマンの仕事の路線に沿ったものになります。自分が何か特別に新しい実質的な内容をもっているかどうかはわかりませんが，この分野についてのより簡明な見方を得ること（私には，それが可能なように思えます）を私の役割とするだけで，私は満足なのです。([10], p. 143)」

(ギブスやボルツマンの一般論を知らずに）やはり統計力学の一般論を構築している。

こうして，1857 年のクラウジウスの論文に始まる怒濤のような進歩の結果，二十世紀が始まる頃には，完全な（古典）平衡統計力学の体系が完成していたのである。

1-1-3　統計力学とはどういう科学か

統計力学はミクロな世界の力学法則に基づいてマクロな世界を記述する体系である。具体的に理論を展開する前に，この体系の基本的な性格を見ておこう。

力学を少し学べば実感するように，特殊な事情がない限り，粒子の数が増えれば増えるほど，力学の問題を解くのは難しくなる。外力がなく粒子どうしが相互作用を及ぼし合っている系に限定しても，二体問題は（中心力を受ける一体問題に還元することで）場合によっては一般解が求められるが，三体問題は一般には解くことができない。つまり，分子の数が三つ以上になれば，力学に基づいて運動方程式を書くことはできても，その結果として生じる運動を閉じた数式で表現することはできないのである。そうなると，10^{23} 個といったオーダーの個数の分子からなる系の性質を力学法則に基づいて議論するなどというのは，お話にならない無茶な試みにみえる。

ところが，ここで非常に興味深い「逆転」が起きる。構成要素の個数がきわめて大きくなることで，逆に，ある種の問題の扱いは簡単になるのである。より正確に言えば，**マクロな系が平衡状態という特殊な状態にあるときには，力学の問題を完全に解かずにマクロな物理量のふるまいを正確に特徴づけることができる**のだ。さらに，この際，系の記述には，力学の言葉よりも確率論の言葉を用いるのが自然なのである。この「逆転」のカラクリや確率論を使う意味については，これから 2 章， 3 章，4 章でじっくりと解説する。

統計力学が成立している背景には，マクロな系の平衡状態がもつ強い**普遍性**(ふへんせい) (universality) がある。つまり，マクロな系がひとたび平衡状態に落ち着けば，平衡状態を維持する環境，系の過去の歴史，系のまわりの様子など，様々な詳細に全く依存せず，系のマクロなふるまいが決定されてしまうのだ。このような強い普遍性に注目し，普遍的なふるまいを巧みに

抽出するのが，平衡統計力学の基本的な戦略である。

普遍性の概念は，統計力学のアプローチ全体を貫く思想的な支柱でもある。気体にしろ，固体にしろ，磁性体にしろ，統計力学の対象となるマクロな系は，一般には，きわめて複雑なミクロな構造をもっている。これらの系の（量子）力学的なミクロな詳細を完全に特徴づけるには，膨大な数のミクロなパラメターが必要だが，通常，それらの値を正確に知ることなどできない。だから，ミクロな情報をもとにマクロな物理量を無闇やたらと正確に計算できるような理論ができたところで，科学としてさしたる意味はないのだ。統計力学が目指すのは，様々な物理量を細かく計算することではなく，**系のミクロな詳細に依存しない普遍的なふるまいを探し出し，それらを的確に記述する**ことなのである。ここでいう「普遍的なふるまい」には，様々な階層がある。マクロな熱力学的な系ならば全てに見られるきわめて普遍的な熱力学的構造，ある種の性質を満たす一般的な系での（低温や高温といった）極限的な状況での何らかの物理量（たとえば比熱）が見せる普遍的なふるまい，あるいは，共通の性質をもつ磁性体の相転移や臨界現象の普遍的な性質など，様々な範疇の問題の様々なレベルで普遍的なふるまいが見いだされ解析されている[30)]。

平衡統計力学の枠組みそのものは完全に一般的だが，普遍的なふるまいが多様なことを反映して，統計力学の応用は多様だ。統計力学によって現実の世界の（平衡系についての）何らかの普遍性を切り出そうとする際には，モデルの設定，注目すべき物理量，解析の手法などについて工夫を凝らす必要がある。注目している「普遍的な物理」の本質を見抜き，もっとも適切なアプローチを見いださなくてはならないのだ。平衡統計力学の体系は，どんな問題にでも適用できる万能の方法というよりは，そこを出発点にして様々な具体的な考察や解析が始まる「土台」のようなものだと言える。この共通の「土台」の上に，多様で雑多な「文化」のように展開しているのが統計力学の研究の姿だと私は感じている[31)]。生きた「文化」であれば当然のことだが，具体的な問題に一般論を適用してほぼ自動的に答

30） 現実の世界のマクロな系に「系の詳細によらない普遍的なふるまい」が見いだされるというのは，自明とはほど遠い，驚くべき経験事実である。ただし，どんな問題にも普遍的な切り口があると期待してはいけないだろう。何ら「普遍的なふるまい」が見いだされないような（物理学の）問題もありうるはずで，そのような問題は結局は人類には理解不可能なのだと私は考えている。

31） さらに，既存の統計力学の枠を広げようという試みもいくつかある。4-1-5 節を参照。

えを得るような研究もあるし，さらに質の低い練習問題的な研究もあるが，なかには，真に創造的なアイディアに基づいて自然界・数理的世界に潜む非自明な普遍性をみごとに理論化する美しい仕事もある。言うまでもなく，もっとも優れた科学的知性による解決を待っている未解決の魅力的な難問は山積みである。

本書は統計力学の入門書だから，このような生きた研究の現場を伝える余裕はほとんどない。また，ほとんどの読者にとって，統計力学は，専門的に研究する分野というよりは，マクロな系の平衡状態についての理論的描像・物理的直観を養うための「基礎教養」という位置づけになるだろう。本書では，「基礎教養」としての統計力学をもっとも正確かつ明快に伝えることを最大の目標としつつも，紙幅と私の能力の許す限り「生きた文化」としての統計力学の香りと魅力を伝えることも心がけたいと思っている。

1-2　本書についていくつかの注意

前置きの章もずいぶんと長くなってしまったが，最後に，本書を読む際の注意などをまとめておく。1-2-1 節で本書の構成や講義での利用法について述べ，1-2-2 節で数学的な記号について簡単にまとめる。

1-2-1　本書の構成と読み方

本書の構成を簡単に説明しておこう。

最初の三つの章で，統計力学の枠組みを導入する。2 章で確率論，3 章で量子論についての準備をした後，4 章で，マクロな経験事実を基礎にして統計力学を構築する。もちろん，これらの章を順に学ぶのがもっとも効率的だと思うが，ある程度の知識のある読者は，統計力学が全面に出る 4 章から読み始め，必要に応じて前の章を参照することも可能だろう。

続く三つの章で，カノニカル分布の応用を見る。ともかく現実の問題で統計力学が活躍する「現場」に触れてみたいという読者は，いきなり 5 章から読み始めてもいいかもしれない。そのような読者を想定して，5-1 節には，その先のカノニカル分布の応用を読むために必要な最低限の知識をまとめておいた。5 章では，理想気体，スピン系，高分子鎖などの基本的な応用例を扱う。固体の比熱，黒体輻射という二つの重要な応用は，章を分けて，それぞれ，6 章と 7 章で詳しく議論する。5-1 節さえ読めば，5 章

から 7 章までの残りの題材は興味に応じて（ほぼ）独立に読んでもらえるようになっている。

以上の六つの章を学べば，統計力学の思想，手法，そして文化にひと通り触れて，それらが物理学の大きな流れとどう関わっているかを味わうことができると思う。そういう意味で，ここまでを「第一部」と呼んでいいだろう。

「第二部」(II 巻) の最初の 8 章では,（10 章での応用に備えて）新たにグランドカノニカル分布を導入する。9 章は，本書の中でも少し異色な，より基礎的な内容を扱った章である。ここでは，統計力学に現れる異なった確率モデル（具体的には，ミクロカノニカル分布，カノニカル分布，グランドカノニカル分布）が熱力学的極限で互いに等価になることを，理論的な側面から詳しく見る。この章は，余裕のあるときに落ち着いて読んでもらえばよいと思う。10 章では，やや進んだ統計力学の重要なテーマである量子理想気体を扱う。多粒子系の量子力学の基本から出発して，基礎的な応用までを，詳しく解説する。11 章では，統計力学にとってきわめて重要な応用問題である，相転移と臨界現象の初歩を解説する。研究の背景を述べ，特にイジング模型の相転移現象について，標準的な結果と解析法を解説する。ここでは数学的に厳密な結果も簡単に紹介する。

付録 A では，本文で用いたいくつかの数学的技術についてまとめた。ほとんどが標準的な内容である。付録 B では，やや進んだ読者のために，多変数の凸関数とルジャンドル変換の基本事項を解説した。付録 C では，本文中で言及するマクロな量子系の一般的な性質や異なった確率モデルの等価性について，厳密に知られている結果を（証明も含めて）詳しく解説した。このような数理物理的な色彩の濃い話題が統計力学の教科書で解説されることはほとんどないのだが，これらは一般の系での統計力学の存立にとって本質的なので，あえて取り上げることにした。

各章の終わりにはいくつかの問題がある。問題のレベルは全体として高めで，中にはかなり難しいものもある。じっくり時間をかけて考えてほしい。また，解答は全て略解なので，手を動かして間を補わなくては理解できないだろう。専用の web ページ[32]で本書を補足する演習問題等を公開する予定である。

32） http://www.gakushuin.ac.jp/~881791/statbook/

講義について

「はじめに」に書いたように，本書は専門課程での統計力学の講義の教科書あるいは参考書として利用できる。

私自身は，物理学科の三年生に，一年間かけて，ほぼ本書 I・II 巻の内容を講義している。もちろん，9 章のような進んだ内容は扱わないし，すべての題材を取り上げるわけでもない。さらに，本書では詳述したような式変形や評価も，教育上必要だと思わなければ，直観的なアイディアと結果だけを述べてすませている。そのため，確率や量子論からの準備にもある程度の時間が使えるし，多粒子系の量子力学のような，本来は統計力学では教えないような事柄にもじっくりと時間をまわすことができる。

半年間の講義の場合は，丁寧に講義をしても，第一部 (I 巻) の内容のかなりの部分をカバーできるだろう。あるいは，少し考えを変えて，いくつかの部分を能率的に講義すれば，半年間で，I・II 巻の内容のかなりの部分を教えることもできると思う。

統計力学の講義は，学問の性格から必然的に，物理学の広い範囲と関わることになる。そのため，学生が，講義で省略された内容の詳細を自習しようと思ったとき，力学，電磁気学，量子力学などの，ややレベルが高い教科書を何冊も読んで必要なことがらを探し出す必要があった[33)]。本書では，通常は統計力学の教科書には含めないような関連する知識についても詳しく解説したので，多くの場合，学生は本書だけを参照して，かなり深いレベルまで学習が進められるだろう。

すでに「はじめに」でも強調したことだが，本書では，いわゆる「統計力学の基礎」にあたる部分でのアプローチが類書とはかなり異なっている。しかし，私としては，奇を衒ったつもりは全くなく，むしろ，科学として正直で本質をついており，教育的観点からも能率的でごまかしのない，もっとも「標準的な」アプローチを提供したつもりである。実際，わかったようでわからないエルゴード性に立脚した基礎付け[34)]を苦心して講義したものの，それが後の応用と少しも結びつかない，という経験を味わった方は多いのではないだろうか？　ここで提案するアプローチは，「マクロな普遍性の抽出」という観点で統一されており，少なくとも私は，学生さんをご

33）もちろん，そうやって自分のほしいものを探し出し，さらに（必然的に存在する）ギャップを自分で埋めることこそが真の理解の助けになる，というのも正論である。

34）4-1-6 節で詳述するが，エルゴード仮説に基づく統計力学の基礎付けは，物理としても，数学としても，的を外している。

まかしているという感覚を味わうことなく，楽しく講義できる。

1-2-2 数学的な記号について

本書で用いる数学の記号は，ほとんど標準的なものばかりである。以下，混乱の可能性があるものについてだけ簡単にまとめておく。

物理量の次元

本書では，すべての物理量は数値だけでなく次元（単位）を持つと考える。次元は量の一部なので，単位を統一せずに，$L = 3\ \mathrm{m} = 300\ \mathrm{cm}$ のように書いてよい。計算の際も数値と単位を別個にかけ算する。たとえば，$P \simeq 1.0 \times 10^5\ \mathrm{N/m^2}$, $V \simeq (10\ \mathrm{cm})^3$ のとき，

$$PV \simeq 1.0 \times 10^5 \times 10^3 \frac{\mathrm{cm^3\,N}}{\mathrm{m^2}} = 1.0 \times 10^8 \frac{10^{-6}\ \mathrm{m^3\,N}}{\mathrm{m^2}} = 1.0 \times 10^2\ \mathrm{J} \tag{1.2.1}$$

というふうに計算を進めるのだ。具体的に数値を代入しない場合でも，すべての量が次元を持っているか，あるいは，たまたま無次元であると考える。どの量が次元を持っていて，どの量が無次元かを考えるのは，統計力学においては，きわめて重要である。

物理量の次元を考える上で頭に入れておくと便利なのは，**指数関数の引数（ひきすう）はかならず無次元になる**ということだ。これは $e^x = 1+x+x^2/2+x^3/6+\cdots$ という展開を考えれば，明らかだろう。もし x が長さの次元を持っていれば，右辺は「無次元量 + 長さ + 面積 + 体積 + $\cdots$」という奇怪な式になってしまう[35)]。

近似的な等号など

定義を示すのに $\equiv$ を使うことが多いが，本書では，A という量を，すでにわかっている B という量に基づいて定義するとき，$A := B$ あるいは $B =: A$ と書く。これによって，どの量が新たに定義されるかについての混乱がなくなる。

$x \simeq y$ は，二つの量 x, y がほぼ等しいことを意味する。この記号を使うときは，ほとんどの場合，何らかの量を大きくするとか小さくするといった状況を想定している。たとえば，ε を小さくするとき，$x = y + \varepsilon$ であれば，$x \simeq y$ と書く。

35）しかし，対数関数の引数が必ず無次元とは言えない。なぜか考えてみよう。

$X \sim Y$ も，二つの量がほぼ等しいことを意味するが，$\simeq$ よりはずっと弱い意味で用いる。詳しいことは，実際にこの記号を用いるところで述べる。

$A \approx B$ という書き方も出てくるが，これは，もっぱら臨界現象を表すときに用いるので，その際に用法を説明する。

二つの正の量 x, y を比べて，前者が後者に比べて圧倒的に大きいとき，$x \gg y$ と書く。

集合の記号

便利なときは数学の集合の記号も使う（詳しくは，たとえば [8] を参照)。集合 S というのは，その要素がきちんと特定できるような，数学的な対象の集まりをいう。a が S の要素であるとき，$a \in S$ と書く。

全ての実数の集合を $\mathbb{R}$ と書く。$\mathbb{R}$ には，いくらでも大きな実数が含まれるが，「無限大」は $\mathbb{R}$ の要素でないことに注意。$a < b$ のとき，$a \le x \le b$ を満たす実数 x の集合（つまり，閉区間）を $[a, b]$ と書く。

S_1, S_2 が集合のとき，$a \in S_1$ と $b \in S_2$ について，それらを（順番をつけて）並べた組 (a, b) を考える。可能なあらゆる (a, b) を集めた集合を $S_1 \times S_2$ と書く。同様にして，より多くの集合の積を考えることもできる。特に，集合 S の ν 個の積を S^ν と書く。よって，$\mathbb{R}^\nu$ は，$(x_1, \ldots, x_\nu)$ という ν 個の実数の組すべてからなる集合，つまり ν 次元ユークリッド空間である。

ランダウの記号

n を正整数とする。$\varepsilon \to 0$ となるとき，

$$\left| \frac{f(\varepsilon)}{\varepsilon^n} \right| \le (\varepsilon \text{ によらない定数}) \tag{1.2.2}$$

を満たす量 $f(\varepsilon)$ を総称して，$O(\varepsilon^n)$ と書く。直観的にいえば，ε が 0 に近づくとき，ε^n と同程度，あるいは ε^n よりも速く 0 に近づく量である。$\sin\theta = O(\theta)$ あるいは $\sin\theta = \theta + O(\theta^3)$ などのように使う。

同様に，$\varepsilon \to 0$ のとき，

$$\frac{f(\varepsilon)}{\varepsilon^n} \to 0 \tag{1.2.3}$$

となる量 $f(\varepsilon)$ を総称して，$o(\varepsilon^n)$ と書く。これは，ε が 0 に近づくとき，ε^n よりも速く 0 に近づく量である。

また，$V \nearrow \infty$ のように大きくなる量があったとき，

$$\frac{f(V)}{V} \to 0 \tag{1.2.4}$$

を満たす量 $f(V)$ を総称して，$o(V)$ と書く。

$O(\varepsilon^n)$, $o(\varepsilon^n)$, $o(V)$ のような書き方を，この記法を広めた数学者にちなんで，**ランダウ**[36]**の記号** (Landau's symbol) と呼ぶ。O は，英語の order に相当するドイツ語の Ordnung の頭文字なので，$O(\varepsilon^n)$ を「オーダー ε^n」，$o(\varepsilon^n)$ を「スモールオーダー ε^n」などと読む。O, o には，最初はギリシャ文字のオミクロンを用いていたので，この記号をオミクロンと呼ぶこともある。

絶対温度 T と逆温度 β

これは，数学の記号ではなく，本書の独自の記法についてなのだが，便利のためここに書いておく。統計力学では，絶対温度 T とボルツマン定数 k によって $\beta = (kT)^{-1}$ の関係で結ばれる逆温度 β が重要な役割を果たす (4-2-3 節を見よ)。そこで，本書全体を通して，T という量と β という量は，どんなときでも $\beta = (kT)^{-1}$ という関係で結ばれているという約束にする。一つの式の中で断りなく T と β の両方を用いることもある。

その他の記号

本書には，n 個の量 $a_1, a_2, \ldots, a_n$ を，順番を保ってずらりと並べた列 $(a_1, a_2, \ldots, a_n)$ がときどき登場する。これは，順番が意味をもつこと，同じ量が二回以上現れてもいいことから，集合とは異なっていることに注意。この列を略記して，$(a_i)_{i=1,2,\ldots,n}$ と書くこともある。

抽象的な和の記号 $\sum$ も頻繁に登場する。和に条件をつけるときには，

$$\sum_{\substack{j \\ (j\text{ は素数})}} a_j = a_2 + a_3 + a_5 + a_7 + a_{11} + a_{13} + \cdots \tag{1.2.5}$$

のように，足すべき変数の下にかっこをつけて条件を明示する。

上でも用いたが，$x \to a$ は x という量が a に近づく極限をとることを意味する。x を，負の側から a に近づけるときは $x \nearrow a$，正の側から a に近づけるときは $x \searrow a$ と書く。

36） Edmund Georg Hermann (Yehezkel) Landau (1877–1938) 数論が専門のドイツの数学者。有名な理論物理学者のランダウ（II 巻 392 ページの脚注 47）を見よ）とは全くの別人。

2. 確率論入門

確率論は，十七世紀に，二人の偉大な数学者パスカル[1)]とフェルマー[2)]の手紙のやりとりから生まれたとされている。彼らの議論のテーマは，サイコロのゲームで勝負が決着する前にゲームが中断されてしまったとき，掛け金をいかに配分するのが公平かという問題だったという。このような，どちらかというと軽い話題から誕生した分野が，三百年の後，統計力学や量子論を支える必須の言語になったのは愉しい驚きである。その後の多くの人々の研究をふまえ，十九世紀初頭にラプラス[3)]が古典的な確率論を完成させた。

---

1) Blaise Pascal (1623–1662) フランスの数学者。有名なパスカルの三角形をはじめ，円錐曲線についてのパスカルの定理など，多くの業績がある。流体の圧力についてのパスカルの原理を発見し，流体力学の基礎をつくった。

2) Pierre de Fermat (1601–1665) フランスの数学者。本職は弁護士で，数学は余暇に研究し，その成果は書簡だけで発表した。彼が本の余白に書き残したフェルマーの最終定理（n を 2 より大きい自然数とするとき，$x^n + y^n = z^n$ は $xyz \neq 0$ なる整数解を持たない）が，つい最近になって，問題提起から三百年以上の後に証明されたことはご存知だろう。

3) Pierre-Simon Laplace (1749–1827) ナポレオン，ルイ十八世の時代に活躍したフランスの偉大な科学者。農家に生まれたが，その才能が認められ侯爵にまでなった。解析学の基礎をつくっただけでなく，物理学や天文学にも業績がある。物理を学んでいても，ラプラシアン，ラプラス方程式，ラプラス変換など，彼の名前に出合うことは多い。ラプラスが書いた確率論についての論考の中に次の有名な一節がある。「ある知性が，与えられた時点において，自然を動かしているすべての力と自然を構成しているすべての存在物の各々の状況を知っているとし，さらにこれらの与えられた情報を分析する能力をもっているとしたならば，この知性は，同一の方程式のもとに宇宙のなかの最も大きな物体の運動も，また最も軽い原子の運動をも包摂せしめるであろう。この知性にとって不確かなものは何一つないであろうし，その目には未来も過去と同様に現存することであろう。（ラプラス：『確率の哲学的試論』p.10，内井惣七訳，岩波書店，1997）」これは，ニュートン方程式やマクスウェル方程式のような決定的な方程式に支配される系があれば，初期条件さえ知っていれば未来のすべてがわかってしまうという強い決定論を述べている。このような予言を行なえる架空の知性を，今日では，「ラプラスの魔」と呼ぶ。ただし，（これはしばしば誤解されていることだが）ラプラス自身はそのような強い決定論を主張しようとしたわけではなく，そのような予言は不可能だと認めている。そして，それが不可能だからこそ確率論が必要だとするのである。

今日の確率論は，測度論を基盤に整備され解析学の一分野として純粋数学の立場から研究されているだけでなく，経済活動や保険などの解析にも必須の道具として用いられている。きわめて興味深いことだが，マクロな物理系のマクロな性質を記述する統計力学では，確率論がごく自然な「言語」になるのだ。ここでは，統計力学への応用を強く意識しつつ，確率論の基本を整理しておこう。2-1 節で確率の基本的な概念をまとめ，2-2 節でゆらぎと大数の法則について述べる。特に重要なのは，非常に構成要素の多い系では，確率論を使って記述するにもかかわらず，ほぼ確実で定量的な予言が可能になることだ。これこそが，統計力学で確率論を用いるうえでもっとも重要な点である。2-3 節では，状態が連続変数で指定される場合の扱いについてごく簡単にまとめた。

2-1 確率論の基本

有限状態の系の確率論を簡単に整理する。確率論が数学として難しくなるのは，状態の個数が無限の系を扱う場合だけなので，ここでの議論は，数学としてはきわめて初歩的である。物理での応用を意識して，いくつかの用語についてあえて「物理での方言」を用いることにしよう。混乱を避けるため，確率論での通常の用語も書き添えておく[4)]。2-1-1 節で物理現象を確率で記述するということの意味について考えたあと，2-1-2 節で確率や期待値についてのごく基本的な概念をまとめる。2-1-3 節にまとめた独立な部分からなる系の扱いは，ある意味で自明なことではあるが，統計力学においても重要な役割を果たすのでしっかりと理解しておくべきだろう。

2-1-1 物理現象の確率について

確率の意味

ごく直観的に言えば，確率で扱うのは「予想のつかない，デタラメな」現象だと考えられる。ここでは，その意味について少し考えておこう（物理と確率の関わりについては，2-2-4 節でも議論する）。

たとえば（理想的な）サイコロを投げたとき，1 から 6 の目がそれぞれ確率 1/6 で出るとされる。これは，正確には何を意味しているのだろう？

> 1 から 6 のどの目が出るかをわれわれが事前に全く知らなければ，すべての目を対等に扱うべきである。よって，すべて 1/6 の確率で出る

4) 以下，本書で「確率論では」と書くときは，数学の一分野としての確率論を意味する。

　　とすればよい

という説明がある。一見もっともらしいが，少し考えてみれば，私たちが「知らない」ということを，確率による記述と確率の算出の根拠にするのは無茶な話だと気づくだろう[5)]。たとえば，私たちは知らないだけで，サイコロに仕掛けがあり，いつでも 1 の目が出るということもあるかもしれない。そういう場合，確率での記述はただの誤りだ。実際，この場合には，データをしばらく取ってみれば確率 1/6 で各々の目が出るのでないことは容易に発見できる。つまり，

　i)　何度も何度もくり返し観測したとき，1 から 6 の目がほぼ等しい割合で出現する

という観測事実（あるいは，そう期待できる何らかの経験的な根拠）がなければ,「すべての目が確率 1/6 で出る」とは言えないのだ。これは，2-2-3 節で述べる大数の法則と深く関わっている。

しかし，この基準だけでは十分でない。サイコロの目が何らかの（単純な）規則に従って機械的に決められている可能性もある。1 から 6 が均等に出るような規則（たとえば，$2, 6, 4, 5, 3, 1$ を何度もくり返す）を採用していれば，上の基準は満たされてしまう。しかし，明らかに，これは確率で記述すべき状況ではない。実際，この場合にも，ある程度の時間にわたってどの目がどういう順に出たかを記録して，その結果を吟味すれば，実は規則性があることが見抜けるはずだ。よって，確率による記述を正当化するには，さらに

　ii)　くり返し観測したとき，1 から 6 の目が何の規則性もなく出現する

ことが必要だと言える[6)]。

よって，この節の冒頭の問いに答えれば,「理想的なサイコロを虚心坦懐に投げたとき 1 から 6 の目が確率 1/6 で現れる」というのは，以上の i), ii) の基準が満たされているという主張なのだ。そして，経験によれば，それ

---

5)　この流儀でいくと,「海王星に人間型の生命がいる確率は？」と問われると,「われわれは何も知らないから,『人間型の生命がいる』場合と『人間型の生命がいない』場合を対等に扱うべきである。よって，確率は 1/2 である」と答えることになってしまう。これは，もちろんナンセンスである。

6)　**進んだ注**：深く考えると，与えられたデータが「なんの規則性ももたない」というのが何を意味するかは，きわめて難しい問題である。たとえば，読者は，74944592307816406286208998628034825342117067982148086513 という数字の並びに規則性があると思うか？　（これは π の十進展開の一部を切り出してきたものだ。よって，少なくとも，この数字の並び方はきわめて明確な規則によって決められている。）

らは確かに満たされている。

力学と確率

サイコロの目の出方が確率で記述できるというのは，考えてみれば不思議な話だ。サイコロといえども，その運動は力学の法則（ここでは量子効果や相対論効果は問題にならないからニュートン力学の法則）に従っているはずだ。だから，初期条件——投げ出す瞬間の位置，向き，速度，回転の軸と回転速度——が定まれば，その後，空間をどう飛んで，机の上にどう着地し，どう転がって，どの面を上にして止まるかも，一意的に決まるべきである。実際，宙を飛んでいくサイコロ全体の運動（重心の運動）が一様重力中の放物運動を（ほぼ正確に）再現することは，サイコロを投げてみればわかる。そして，ほどほどのコントロール力があれば，サイコロを机の上のねらった場所に着地させることもできる。これに対して，サイコロの回転運動（これこそが，どの目が出るかに大きく関わってくる）の方はそう易々とコントロールできるものではない。サイコロを投げ出すときに回転が始まり，宙を飛ぶ間にくるくると何回転もするから，机に最初に接触するのがサイコロのどの部分かを予測するのでさえほぼ不可能だ。さらに机に接した後のサイコロの運動は，どの角がどのように机にぶつかったか，といったきわめてデリケートな要素に大きく左右されるため，より一段と複雑かつ制御困難になる。そのため，最後にサイコロのどの面が上になるかは，実際問題として予測不能になる。また，六つの面が対等なら，それぞれが表になる割合は均等になるだろう。このようにして確率的なふるまいが生じていると考えて間違いない。

つまり，サイコロの運動は力学によって記述されるのだが，それは，

1. われわれに予想・制御しうる部分（空中での重心の運動）
2. 一般には，予想も制御もできない複雑な運動（回転運動の詳細や着地後の運動）

の二つの階層——私たちの「手に負える」部分と「手に負えない」部分といってもよい——に分離できる。そして,「手に負えない」後者については，力学による記述よりも，確率による記述がふさわしいのである。

統計力学の対象になるのは，サイコロなど比較にもならないほど複雑で自由度の大きい物理系だ[7)]。そして，きわめてミクロなレベルで無数の自

7） 自由度とは，物理系を力学的に記述したとき，独立に選べる力学変数の個数を指す。場

由度が複雑に相互作用し合っている。そういう意味では，ほとんどが「手に負えない」部分になる。そのような「**手に負えない」膨大なミクロな自由度を確率で記述し，少数の「手に負える」マクロな自由度は熱力学と整合するように記述したのが，平衡統計力学**だ。そんなうまい話があるのだろうかと思うだろうが，驚くべきことに，（少なくとも平衡状態については）一般的で完璧な理論体系ができていることを本書（特に，4 章）で見ていくことになる。

2-1-2 基本状態と確率

確率的な系

確率的にふるまう系を記述するための基本的な言葉を整理していこう。

これから考察する相手となるものを，確率的な**系** (system) と呼ぶ[8]。統計力学への応用では，系とは，たとえば容器に入った気体，箱の中の真空中の量子化された電磁場，中性子星，半導体中の電子の集まり，といった何らかの物理系に対応することになる。確率論の基本的な考察をする際には，「サイコロをふって 1 から 6 の目のいずれかを出す」とか「コインを投げて表か裏を出す」とか「トランプを一組よくきって，そこから三枚のカードを抜き出して並べる」といった単純な設定を考えることが多い。そういうときには，その設定を一まとめにして「系」とみなすことにする。

一つの系が与えられると，その系のとりうる**基本状態**（確率論では，**標本点** (sample point)，あるいは**素事象** (elementary event) という）が列挙できるとしよう。基本状態とは，文字どおり基本となる状態で，（与えられた設定で）それ以上は詳しく指定できないものをいう[9]。基本状態に適当に番号をふって，$i = 1, 2, \ldots, \Omega$ と呼ぶことにする[10]。

事象 (event) とは，基本状態を一つ選んだとき，真か偽かが確定するよ

合によっては，力学変数そのものや，いくつかの力学変数の集まりを自由度と呼ぶこともある（たとえば，「回転の自由度」などという場合）。

8） 物理では「系」という言葉が様々な状況で登場する。大ざっぱに言って，「系」とは「世界の他の部分から取り出して議論しうるような『世界の一部』」といった意味だと考えればいいだろう。

9） 正確に言うと，基本状態を定めるときには，何を「基本」とするかについてのわれわれの判断が入ってくる。コインを投げた場合，「裏か表か」以外に，テーブルの上でのコインの位置，向きなど多くの情報が得られる。上の設定では，これらの情報は忘れて，「裏か表か」だけを「基本」とみなしている。統計力学を議論する段階では，基本状態は量子力学のエネルギー固有状態に対応するので，何を基本とするかについて悩む必要はない。

10） すべての基本状態の集合を，確率論では，基礎空間または標本空間と呼ぶ。

うなもの[11]をいう。直観的には，「真」というのは，その事象（できごと）が「起きている」こと，「偽」とは「起きていない」ことを意味すると思っていい。一般的な理論をつくるとき，事象を A, B といった文字で表す。

物理量とは，基本状態を一つ選んだとき，その値が確定するようなもの[12]をいう。ただし，「物理量」というのは主に本書での用語であり，確率論では，**確率変数**または**ランダム変数** (random variable) と呼ぶのが普通だ。特に断らないかぎり物理量の値は実数であるとする。物理的な系を考えると，ここでいう物理量は文字どおり何らかの物理量に対応する。一般に，物理量を $\hat{f}, \hat{g}$ のような文字で表す。基本状態 i において物理量 $\hat{f}$ がとる値を f_i と書く。物理量 $\hat{f}$ そのものは決まった値をもたず，基本状態が指定されたときにのみ，具体的な値 $f_1, f_2, \ldots$ が決まることに注意。

例 2-1-2.a 「サイコロを一つ投げて，どの目が出るかを見る」という問題。サイコロの位置や向きなどは考えず，上を向いた目が何かだけに着目する。1 から 6 のどの目が出たかが基本状態になる。よって，目の値をそのまま使って，基本状態を $i = 1, 2, \ldots, 6$ とするのが便利だ。事象としては，$A =$「出た目が偶数である」, $B =$「出た目が 5 以上」などが考えられる (「俺の好きな目が出た」みたいな，あいまいなのはダメ)。物理量の例もいくらでも考えられる。たとえば，$\hat{f} =$「出た目」も物理量だし，$\hat{g} =$「出た目の 2 乗」や $\hat{h} =$「出た目の 2 倍たす 1」などが物理量の例だ。

例 2-1-2.b 「一組のトランプでカードがどの順番に並んでいるか」という問題。カードの正確な位置や向きは問わず，並んでいる順番だけを考える。並び方は 52! 通り[13]あるので，それに適当に通し番号をつけて $i = 1, 2, \ldots, 52!$ のように，基本状態を指定する。基本状態をすべて列挙するのはほとんど不可能だが，原理的には列挙可能なので，これで問題はきちんと定まったことになる。事象としては，$A =$「一番上のカードがハート」, $B =$「山のどこかに，スペードの 10, J, Q, K, A がこの順に並んでいるところがある」など。物理量としては，$\hat{f}=$「一番上のカードの数」, $\hat{g} =$

11） 集合と写像のことばを使えば，事象 A は基本状態の集合 $\{1, 2, \ldots, \Omega\}$ から集合 $\{\mathrm{T}, \mathrm{F}\}$ への写像である。T は「真 (true)」，F は「偽 (false)」を表す。

12） 物理量 $\hat{f}$ は基本状態の集合 $\{1, 2, \ldots, \Omega\}$ から実数の集合 $\mathbb{R}$ への写像である。

13） ちなみに，

$$52! = 80658175170943878571660636856403766975289505440883277824000000000000 \simeq 8 \times 10^{67}$$

「ハートが連続で並んでいる最大の枚数」など，凝ったものも考えられる。

確　率

以上が，この話の大まかな「入れ物」となる系の設定だった。ここに**確率** (probability) を導入することで，話が始まる。

各々の基本状態 i に確率 p_i を対応させる。確率 p_i とは，「基本状態 i が出現する確からしさ」という意味をもつはずだが，それについては，少し先で考える（最終的な答えが出るのは大数の法則を述べたあとである。42 ページの系 2.5 を見よ）。まずは，確率が満たすべき数学的な性質を見よう。

確率は，非負性

$$\text{すべての } i \text{ について}\quad p_i \geq 0 \tag{2.1.1}$$

および，規格化条件

$$\sum_{i=1}^{\Omega} p_i = 1 \tag{2.1.2}$$

という二つの基本的な条件を満たす。非負性と規格化条件さえ満たせば，どんな数の並びでも確率の資格がある。もちろん，具体的な系でどのような確率を考えるべきかは，その系の性質やその系が置かれている状況など，もろもろの要因で変わってくる。2-1-1 節で見たように，物理的な系の場合，そもそも系が何らかの意味で確率で記述しうるかどうかが当たり前とはほど遠い問題だ。4 章で見るように，平衡状態にあるマクロな系のマクロな挙動は確率モデルで十分正確に記述できるのである。

すべての基本状態について，確率を（順番を守って）ずらりと並べたもの

$$\boldsymbol{p} := (p_1, p_2, \ldots, p_\Omega) = (p_i)_{i=1,2,\ldots,\Omega} \tag{2.1.3}$$

を**確率分布** (probability distribution) と呼ぶ[14)]。

事象が生じる確率

A を任意の事象とし，

$$\chi_i[A] = \begin{cases} 1, & \text{基本状態 } i \text{ において } A \text{ が真} \\ 0, & \text{基本状態 } i \text{ において } A \text{ が偽} \end{cases} \tag{2.1.4}$$

14）ここでの「確率分布」は確率論でも用いられる表現。逆に物理では，確率分布 $\boldsymbol{p}$ と個々の事象や基本状態の確率 p_i とを用語的に区別しないことがあって，不便だ。確率論では，確率分布のことを確率測度ともいう。

という関数を定義する（$\chi_i[A]$ を特性関数ということがある）。これと確率分布 $\boldsymbol{p}$ を用いて，

$$\mathrm{Prob}_{\boldsymbol{p}}[A] := \sum_{i=1}^{\Omega} p_i\, \chi_i[A] \tag{2.1.5}$$

のように，事象 A が生じる確率 $\mathrm{Prob}_{\boldsymbol{p}}[A]$ を定義する。添え字の $\boldsymbol{p}$ は混乱の余地がなければ省略することが多い。特性関数 $\chi_i[A]$ の意味を考えれば，(2.1.5) では，A が真になるような状態 i について確率 p_i を足し上げていることがわかる。

確率の物理的な意味についての基本的な仮定

ここで，抽象的な確率論と物理学が扱う現実の理論とを結び合わせるための重要な仮定を述べよう。

物理的な系があり，それが確率的に記述できるとする。ある事象 A の起きる確率 $\mathrm{Prob}_{\boldsymbol{p}}[A]$ がきわめて 1 に近いとしよう[15)]。この系を一回だけ観測して，事象 A が起きているかどうかを調べる。確率がきわめて 1 に近いのだから，実際問題としては事象 A は確実に起きると考えていいだろう。この「実際問題としては確実に」ということを，以下では，「ほぼ確実に」と表現しよう[16)]。

上で述べたのは，**ある事象 A の起きる確率 $\mathrm{Prob}_{\boldsymbol{p}}[A]$ がきわめて 1 に近いなら，一回の観測を行なったとき，事象 A はほぼ確実に起きる**ということである。あるいは，全く同じことだが，**事象 A の起きる確率 $\mathrm{Prob}_{\boldsymbol{p}}[A]$ がきわめて小さいなら，一回の観測を行なったとき，事象 A はほぼ確実に起きないと言ってもよい**[17)]。これが，確率論と物理を結びつけるための，

15） 当然，どれくらい 1 に近ければ「きわめて近い」とみなすのかという問題がある。0.9 や 0.99 程度では「きわめて 1 に近い」とは言えないが，たとえば $1-10^{-8}$ なら「きわめて 1 に近い」と考えて差し支えないだろう。明確な線引きを与えることはできないが，統計力学への応用を考えれば，この程度の漠然とした基準で十分である。より踏み込んで言えば，この「境目の確率」の値を多少変更しても，最終的に得られる統計力学には何の影響もないという「安定性」が，われわれの世界ではミクロとマクロが截然と分かれていることの現れだと考えられる。

16） **進んだ注**：確率論に「ほぼ確実に (almost surely)」という用語がある。これは「確率 1 で」という意味なので，われわれの用法とは異なっている。ただし，基本精神はほぼ同じだと思っていいだろう。

17） もちろん，これは未だ結果を知らない確率的な事象についての話である。すでに結果がわかっている事象について，あとから「確率」を計算してそれが小さいと主張しても意味はない（よくある例だが，「私が生まれるためには私の両親が偶然出会う必要があり，また両親のそれぞれが生まれるためにはそれぞれの側の祖父母が偶然出会う必要があり…」と考えていくと「私が存在する確率はきわめて小さい」という結論が得られる。しかし，何をどう議論しようと，「私」はすでに存在しているのだ）。

われわれの基本的な，そして唯一の仮定である。

この仮定はあまりに当たり前に聞こえるので，わざわざ宣言するのが不思議に思えるかもしれない。しかし，落ち着いて考えれば，確率がきわめて 1 に近いからといって，その事象が（ほぼ確実に）起きると考えてよいという論理的な根拠ははっきりしない。われわれは，上の仮定を，確率論と現実を結びつけるための一種の「公理」として認めて話を進めることにする。これを認めさえすれば，1 に近くもなければ小さくもない，中途半端な確率についても，明解な意味づけができるのだ（42 ページの系 2.5 を見よ）。

物理量の期待値

$\hat{f}$ を任意の物理量とする。確率分布 $\boldsymbol{p}$ に関する $\hat{f}$ の**期待値** (expectation value) あるいは**平均値** (average) を，

$$\langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}} := \sum_{i=1}^{\Omega} f_i\, p_i \tag{2.1.6}$$

と定義する。添え字の $\boldsymbol{p}$ は，混乱の余地がなければ省略する。確率論では，期待値を $E(\hat{f})$ のように書く。

α を任意の実定数とする。実定数 α というのは，どんな基本状態 i においても等しい値 α をとるような物理量と解釈できる。よって，その期待値は，(2.1.6) より $\langle\alpha\rangle_{\boldsymbol{p}} = \alpha$ となる。標語的に言えば，定数の期待値はその定数そのものである。

$\hat{f}, \hat{g}$ を任意の物理量，α, β を任意の実定数とする。このとき，$\alpha\,\hat{f} + \beta\,\hat{g}$ を，基本状態 i において $\alpha\, f_i + \beta\, g_i$ という値をとる物理量と定義する。すると，期待値の線形性

$$\langle\alpha\,\hat{f} + \beta\,\hat{g}\rangle_{\boldsymbol{p}} = \alpha\,\langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}} + \beta\,\langle\hat{g}\rangle_{\boldsymbol{p}} \tag{2.1.7}$$

が成り立つ。証明は，定義に代入するだけなので省略する。**期待値の線形性は，確率分布に依存せず，いつでも成り立つ性質**だということを理解しておいてほしい。

例 2-1-2.c　26 ページの例 2-1-2.a の状況を考える。いわゆる理想的なサイコロでは，六つの目が完全に対等で，それらが出る確率は等しいとされる。つまり，任意の $i = 1, \ldots, 6$ について $p_i = 1/6$ とする。上で定義した事象の

確率は，$\mathrm{Prob}_{\boldsymbol{p}}(A) = 1/6 + 1/6 + 1/6 = 1/2$, $\mathrm{Prob}_{\boldsymbol{p}}(B) = 1/6 + 1/6 = 1/3$ となることは，すぐにわかるだろう。物理量の期待値についても，

$$\langle \hat{f} \rangle_{\boldsymbol{p}} = 1 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{6} + 3 \times \frac{1}{6} + 4 \times \frac{1}{6} + 5 \times \frac{1}{6} + 6 \times \frac{1}{6} = \frac{7}{2} \tag{2.1.8}$$

あるいは，同様にして，$\langle \hat{g} \rangle_{\boldsymbol{p}} = 91/6$ などと計算できる。

例 2-1-2.d やはり 26 ページの例 2-1-2.a の状況を考える。ただし，サイコロは，形がいびつだったり，表面のなめらかさが面によって異なったりで，すべての目が対等でないとする。いったいどういう確率分布が現実的かは知らないが，たとえば，

$$p_1 = 0.15, \quad p_2 = 0.15, \quad p_3 = 0.1, \quad p_4 = 0.2, \quad p_5 = 0.1, \quad p_6 = 0.3 \tag{2.1.9}$$

のように足して 1 になるような非負の数の集まりなら，確率として許される。これで先ほどと同じ事象の確率を計算すると，$\mathrm{Prob}_{\boldsymbol{p}}(A) = p_2 + p_4 + p_6 = 0.65$ のように，当然，理想サイコロとは違った結果が出る。

例 2-1-2.e 26 ページの例 2-1-2.b の状況を考える。虚心坦懐にカードをきれば，52! 通りの並び方がすべて対等に現れると期待される。よって，任意の $i = 1, 2, \ldots, 52!$ について $p_i = 1/52!$ とする。$A =$「一番上のカードがハート」といった事象の確率を求めるためには，この事象が成立している基本状態の数を数え上げればよい。この場合は，一枚目のカードの選択肢が 13 枚で，残りは再び好き勝手に選べるから，求める基本状態の数は $13 \times 51!$. よって $\mathrm{Prob}_{\boldsymbol{p}}(A) = 13 \times 51! \times (1/52!) = 1/4$ となる。$B =$「山のどこかに，スペードの 10, J, Q, K, A がこの順に並んでいるところがある」は，ちょっと面倒だが，たとえば，次のように考えると楽。まず，トランプの山から，スペードの 10, J, Q, K, A を抜き取り，そのかわり，たとえばジョーカーを加える。このトランプには全部で 48 枚のカードがある。これらの並べ方は 48! 通り。これを並べてやり，その後で，ジョーカーを抜き，その位置にスペードの 10, J, Q, K, A をこの順番で差し込んでやる。こうすれば，求める条件を満たす並び方がすべて作られる。つまり，事象 B が成立する基本状態は 48! 個ある。よって

$$\mathrm{Prob}_{\boldsymbol{p}}(B) = 48!/52! = 1/(52 \cdot 51 \cdot 50 \cdot 49) \simeq 1.5 \times 10^{-7}$$

となる。

2-1-3 独立な部分からなる系

確率的な系がいくつかの部分からできていて，しかも，それぞれの部分が「独立」という場合の扱いをまとめておく。統計力学への応用でも，独立な部分からなる系は重要な役割を果たす。

二つの独立な系の集まり

二つの確率的な系がある。それらを，系 1 および系 2 とよぶ。系 1 の基本状態を $i=1,2,\ldots,\Omega_1$ とし，基本状態 i の確率を $p_i^{(1)}$ とする。系 2 の基本状態を $j=1,2,\ldots,\Omega_2$ とし，基本状態 j の確率を $p_j^{(2)}$ とする。

いま，系 1 と系 2 をひとまとめにして，一つの（大きな）系とみなそう。この大きな系の基本状態は，二つの部分系（系 1, 2 のこと）の基本状態を指定すれば定まる。系 1 と系 2 がそれぞれ基本状態 i と j をとるとき，全体の大きな系の基本状態を (i,j) のように二つの数の組で表現しよう。よって，基本状態は全部で $\Omega=\Omega_1\,\Omega_2$ 個ある。そして，基本状態 (i,j) の確率を $p_{(i,j)}$ と書く。

ここで，二つの部分系が確率の意味で**独立** (independent) であるということを次のように定義する。

定義 2.1 (二つの部分の独立性) 系 1 と系 2 が互いに独立であるとは，すべての $i=1,\ldots,\Omega_1$ と $j=1,\ldots,\Omega_2$ について

$$p_{(i,j)}=p_i^{(1)}\,p_j^{(2)} \tag{2.1.10}$$

が成り立つことである。

直観的に言えば，二つの系が互いになんの影響も及ぼし合わないとき，独立性 (2.1.10) が成り立つと期待される。たとえば，赤いサイコロと黒いサイコロを用意して，二つが連携しないようにちゃんと投げれば，二つを独立な系として扱えるだろう。しかし，ここでは独立性がいつ成り立つかには踏み込まず，独立性を仮定すると何が得られるかを見ていこう。

まず，(2.1.10) で決まる確率 $p_{(i,j)}$ が確率の基本的な性質をもっていることをおさえておく必要がある。非負性 (2.1.1) は自明だから，規格化条件 (2.1.2) を確かめればよい。i と j を独立に足せば全ての基本状態が足し上げられることを使って，

$$\sum_{(i,j)} p_{(i,j)}=\sum_{i=1}^{\Omega_1}\sum_{j=1}^{\Omega_2} p_i^{(1)}\,p_j^{(2)}=\left(\sum_{i=1}^{\Omega_1} p_i^{(1)}\right)\left(\sum_{j=1}^{\Omega_2} p_j^{(2)}\right)=1 \tag{2.1.11}$$

のように確かに規格化されていることがわかる。一つ目の等式では，i と j について独立に足せば組 (i,j) について足せることに注意し，独立性 (2.1.10) を用いた。二つ目の等式はただの因数分解だが，逆に見た方がわかりやすいかもしれない[18)]。

$\hat{f}$ を系 1 のみに依存する物理量とする。基本状態 (i,j) での $\hat{f}$ の値は $f_{i,j}$ と書くべきだが，これが j に依存しないので，簡単に f_i と書いてしまおう。(2.1.11) と同様に因数分解して計算すると，$\hat{f}$ の期待値について，

$$\begin{aligned}\langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}} &= \sum_{(i,j)} f_i\, p_{(i,j)} = \left(\sum_{i=1}^{\Omega_1} f_i\, p_i^{(1)}\right)\left(\sum_{j=1}^{\Omega_2} p_j^{(2)}\right) \\ &= \sum_{i=1}^{\Omega_1} f_i\, p_i^{(1)} =: \langle\hat{f}\rangle^{(1)}_{\boldsymbol{p}^{(1)}} \end{aligned} \tag{2.1.12}$$

という関係が得られる。最左辺は全系での確率分布 $\boldsymbol{p}=(p_{i,j})_{i=1,\ldots,\Omega_1,j=1,\ldots,\Omega_2}$ に関する期待値であり，最右辺は，系 1 のみを考えた確率分布 $\boldsymbol{p}^{(1)} = (p_i^{(1)})_{i=1,\ldots,\Omega_1}$ に関する期待値である。系 1 のみに関わることを強調するため，右肩に (1) と書いた。

先ほどの例でいえば，赤と黒の二つのサイコロが独立にふるまっているとき，赤のサイコロのみに関する物理量を考えようという話だ。(2.1.12) は，黒のサイコロのことは忘れて赤一つだけのことを考えればよいと言っているわけで，これは当たり前の話だ。

同様に $\hat{g}$ を系 2 のみに依存する物理量とすると，

$$\langle\hat{f}\,\hat{g}\rangle_{\boldsymbol{p}} = \langle\hat{f}\rangle^{(1)}_{\boldsymbol{p}^{(1)}}\,\langle\hat{g}\rangle^{(2)}_{\boldsymbol{p}^{(2)}} \tag{2.1.13}$$

が成り立つ。難しくないので自分で導いてみてほしい。

N 個の独立な系の集まり

以上の考察を，N 個の系の集まりの場合に拡張しよう。考え方は同じだが，記号がめんどうになるので注意がいる。

N 個の系に $j=1,2,\ldots,N$ と名前をつける。系 j の基本状態を $i_j = 1,2,\ldots,\Omega_j$ としよう（ここで，j をとめたとき i_j を一つの変数とする書き方をしている。ややこしいが，先ほどのように $i,j,k,\ldots$ とやっていると文字が足りない）。系 j における基本状態 i_j の確率を $p^{(j)}_{i_j}$ とする。系 j の確

18） 納得できなければ，$\Omega_1=2$, $\Omega_2=3$ とでもして，全てを具体的に書き下して確かめてみるとよい。

率分布は $\boldsymbol{p}^{(j)} = (p^{(j)}_{i_j})_{i_j=1,2,\ldots,\Omega_j}$ である。

この場合，全系の基本状態は，$\boldsymbol{i} = (i_1, i_2, \ldots, i_N) = (i_j)_{j=1,2,\ldots,N}$ のように N 個の数の組として表すことになる。むずかしいと感じる人は，$N = 2$ なら $\boldsymbol{i} = (i_1, i_2)$，$N = 3$ なら $\boldsymbol{i} = (i_1, i_2, i_3)$ のように具体的なイメージを描くとよいだろう。全系の基本状態は，$\Omega = \prod_{j=1}^{N} \Omega_j$ 個ある。また状態 $\boldsymbol{i}$ が出現する確率を $p_{\boldsymbol{i}}$ と書こう。

定義 2.2 (N 個の部分の独立性)　N 個の部分系がすべて互いに独立であるとは，すべての $\boldsymbol{i} = (i_j)_{j=1,2,\ldots,N}$ について

$$p_{\boldsymbol{i}} = \prod_{j=1}^{N} p^{(j)}_{i_j} \tag{2.1.14}$$

が成り立つことである。

(2.1.14) で決まる確率分布が，非負性 (2.1.1) と規格化条件 (2.1.2) を満たすことは簡単に示される。

また，$j \neq k$ とするとき，$\hat{f}$ が系 j のみに依存する物理量，$\hat{g}$ が系 k のみに依存する物理量ならば，(2.1.13) と同様に，

$$\langle \hat{f} \rangle_{\boldsymbol{p}} = \langle \hat{f} \rangle^{(j)}_{\boldsymbol{p}^{(j)}}, \qquad \langle \hat{f}\, \hat{g} \rangle_{\boldsymbol{p}} = \langle \hat{f} \rangle^{(j)}_{\boldsymbol{p}^{(j)}} \langle \hat{g} \rangle^{(k)}_{\boldsymbol{p}^{(k)}} \tag{2.1.15}$$

が成り立つ。左辺は，N 個の系をすべて考え，$\Omega = \prod_{j=1}^{N} \Omega_j$ 通りの基本状態すべてを足し上げて求める期待値である。一方，右辺では，$\hat{f}$ の期待値を求める際には系 j のみ，$\hat{g}$ の期待値を求める際には系 k のみを考えている。足し上げる基本状態の数も，それぞれ，Ω_j と Ω_k である。N が大きいときには，左辺を直(じか)に計算するのに比べれば，右辺が圧倒的に楽な計算になっていることに注意しよう。

2-2　物理量のゆらぎと大数の法則

確率的な系では一般に物理量が「ゆらぎ」を示す。「ゆらぎ」の性質は，統計力学への応用を考えるうえで，もっとも本質的である。

2-2-1 節で，ゆらぎの基本的な定義を見た後，2-2-2 節で，ゆらぎが小さいということが何を意味するかを明確にしてくれるチェビシェフ不等式について議論する。2-2-3 節では，チェビシェフの不等式から大数の法則が得

られることを見る。最後に，2-2-4 節で，これらの知見をふまえ，物理で確率を用いるということの意味についてもう一度考えておく。

2-2-1 物理量のゆらぎ

任意の確率的な系を考え，$\boldsymbol{p}$ を確率分布，$\hat{f}$ を任意の物理量とする。物理量の期待値を (2.1.6) により定義した。名前からしても，期待値というのは「その物理量がとりそうな値」だと思われるが，だからといって，実際に物理量 $\hat{f}$ を観測したとき期待値 $\langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}}$ そのものが見られるわけではない。たとえば，29 ページの例 2-1-2.c で見たように，理想的なサイコロの目の期待値は $7/2 = 3.5$ だ。しかし，サイコロを投げて 3.5 が出るだろうと「期待」する人などいない。

実際の物理量は，期待値のまわりでばらついた値をとる，あるいは，ゆらぐと思われる。このゆらぎを定量的に調べるため，期待値からのずれを表す新しい物理量

$$\hat{\delta} = \hat{f} - \langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}} \tag{2.2.1}$$

を定義しよう。物理量 $\hat{f}$ から定数 $\langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}}$ を引いた量だから，これも物理量になる。ずれ $\hat{\delta}$ がどのくらいの値をとるのかを知れば，物理量 $\hat{f}$ のゆらぎの目安になるだろう。

まず，ずれ $\hat{\delta}$ の期待値を求めてみよう。素直に定義に従って計算すると，

$$\langle\hat{\delta}\rangle_{\boldsymbol{p}} = \left\langle \hat{f} - \langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}} \right\rangle_{\boldsymbol{p}} = \langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}} - \left\langle \langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}} \right\rangle_{\boldsymbol{p}} \tag{2.2.2}$$

となる。ここで，(いつでも使える) 期待値の線形性 (2.1.7) を使った。期待値のそのまた期待値の $\langle\langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}}\rangle_{\boldsymbol{p}}$ というのが出てきてしまった。しかし，期待値を一回とればただの数になること，そして，ただの数の期待値はその数そのものであることから，これはただの期待値 $\langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}}$ に等しい。つまり，

$$\langle\hat{\delta}\rangle_{\boldsymbol{p}} = \langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}} - \langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}} = 0 \tag{2.2.3}$$

となる。ずれ $\hat{\delta}$ の期待値は 0 だ。ずれがないということか？

もちろん，そんなはずはない。サイコロの例などで考えればすぐにわかることだが，ずれ $\hat{\delta}$ は $5 - 3.5 = 1.5$ のように正の値をとることがあれば，$2 - 3.5 = -1.5$ のように負の値をとることもある。ずれの期待値が 0 というのは，正負のずれがちょうど打ち消し合うことを意味しているだけである。考えてみれば当たり前のことだ。

そこで，正負の打ち消し合いが起きないようにしつつ，$\hat{\delta}$ の大きさを特徴づけたい。ずれの絶対値 $|\hat{\delta}|$ の期待値を見るというのが素直な考えだが（そして，それでも悪くはないのだが），ずれの二乗の期待値は数学的にきわめて良い性質をもっている（問題 2.4 を参照）ので，こちらを考えることにする。定義 (2.2.1) に従って $\hat{\delta}^2$ の期待値を計算すると，

$$\begin{aligned}\langle\hat{\delta}^2\rangle_{\boldsymbol{p}} &= \left\langle(\hat{f}-\langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}})^2\right\rangle_{\boldsymbol{p}} = \left\langle\hat{f}^2 - 2\hat{f}\,\langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}} + (\langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}})^2\right\rangle_{\boldsymbol{p}} \\ &= \langle\hat{f}^2\rangle_{\boldsymbol{p}} - 2\langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}}\,\langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}} + (\langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}})^2 = \langle\hat{f}^2\rangle_{\boldsymbol{p}} - (\langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}})^2\end{aligned} \tag{2.2.4}$$

となる。ここでも，期待値の線形性と，期待値はただの数であることを用いた。ずれの二乗の期待値は，物理量 $\hat{f}$ の二乗の期待値から $\hat{f}$ の期待値の二乗を引いたものに等しい。この量を，確率分布 $\boldsymbol{p}$ における物理量 $\hat{f}$ の**分散** (variance) と呼ぶ。確率論では $\hat{f}$ の分散を $V(\hat{f})$ と書く。

分散は，あくまでゆらぎの二乗を特徴づける量だから，ゆらぎそのものの大きさは分散の平方根で表される。ここでは，分散の平方根を

$$\sigma_{\boldsymbol{p}}[\hat{f}] := \sqrt{\langle(\hat{f}-\langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}})^2\rangle_{\boldsymbol{p}}} = \sqrt{\langle\hat{f}^2\rangle_{\boldsymbol{p}} - (\langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}})^2} \tag{2.2.5}$$

と書き，確率分布 $\boldsymbol{p}$ における物理量 $\hat{f}$ の**ゆらぎ** (fluctuation) と呼ぶ。ただし，これは本書の呼び方で，より一般的な呼び方は，**標準偏差** (standard deviation) である[19]。

サイコロの例

理想サイコロを一つ投げる問題の場合，$\hat{f}$ =「出た目」とすれば，29 ページの例 2-1-2.c で求めたように，$\langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}} = 7/2$, $\langle\hat{f}^2\rangle_{\boldsymbol{p}} = \langle\hat{g}\rangle_{\boldsymbol{p}} = 91/6$ である。よって，ゆらぎの定義からただちに

$$\sigma_{\boldsymbol{p}}[\hat{f}] = \sqrt{\frac{91}{6} - \left(\frac{7}{2}\right)^2} = \sqrt{\frac{35}{12}} \simeq 1.7 \tag{2.2.6}$$

となる。つまり，サイコロの目は，期待値 3.5 のまわりに ±2 くらいはゆらぐだろうということである。たしかに，3.5 ± 2 なら，ほぼ 1 から 6 くら

19）　統計学には，標本標準偏差という異なった概念がある（ここでは必要ないので説明しない)。「業界」によっては，標本標準偏差を単に標準偏差と呼ぶことがあるので注意が必要だ（たとえば，表計算ソフト Excel の STDEV という関数は，標本標準偏差)。

いだから，もっともな話だ。とはいえ，そんなことは計算しなくても百も承知なのだから，何一つ利口になった気はしない。

もっと当たり前でない例として，上と同じ理想的なサイコロを N 個，お互いに全く独立に投げるということを考えよう。サイコロに $j=1,\ldots,N$ と名前をつけ，物理量 $\hat{f}_j$ を j 番目のサイコロの目とする。そして，すべてのサイコロについて目を平均した物理量

$$\hat{m} := \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N}\hat{f}_j \tag{2.2.7}$$

に注目する。(2.2.7) は，「目の平均」ではあるが，ただの算術平均であり，確率による期待値 (2.1.6) とは別物であることに注意しよう。

N 個のサイコロからなる系の基本状態の総数は 6^N で，これは N が大きいときには，きわめて大きな数になる。対応する確率分布を（サイコロ一つの確率分布 $\boldsymbol{p}$ と区別するため）$\tilde{\boldsymbol{p}}$ と書く。もちろん，互いに独立な系の集まりだから，6^N 通りの基本状態の和に直面する必要はないのだが。

まず目の平均 $\hat{m}$ の期待値を求めよう。これは，期待値の線形性 (2.1.7) と，独立な部分からなる系についての (2.1.15) から，ただちに，

$$\langle\hat{m}\rangle_{\tilde{\boldsymbol{p}}} = \left\langle \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N}\hat{f}_j \right\rangle_{\tilde{\boldsymbol{p}}} = \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N}\langle\hat{f}_j\rangle_{\tilde{\boldsymbol{p}}} = \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N}\langle\hat{f}_j\rangle_{\boldsymbol{p}}^{(j)} \tag{2.2.8}$$

となる。ただし，$\langle\hat{f}_j\rangle_{\boldsymbol{p}}^{(j)}$ は，j 番目のサイコロだけを考えたときの目の期待値[20)]。これは，サイコロ一個の場合と同じだから 7/2 である。よって，

$$\langle\hat{m}\rangle_{\tilde{\boldsymbol{p}}} = \frac{7}{2} \tag{2.2.9}$$

のように，サイコロ一個と変わらない結果が出る。

次に $\hat{m}^2$ の期待値を求めよう。まず定義に従い，期待値の線形性を使って

$$\begin{aligned}\langle\hat{m}^2\rangle_{\tilde{\boldsymbol{p}}} &= \left\langle \left(\frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N}\hat{f}_j\right)^2 \right\rangle_{\tilde{\boldsymbol{p}}} = \left\langle \left(\frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N}\hat{f}_j\right)\left(\frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N}\hat{f}_k\right) \right\rangle_{\tilde{\boldsymbol{p}}} \\ &= \frac{1}{N^2}\sum_{j=1}^{N}\sum_{k=1}^{N}\langle\hat{f}_j\hat{f}_k\rangle_{\tilde{\boldsymbol{p}}} \end{aligned} \tag{2.2.10}$$

と書きかえる。ここで，見通しをよくするため，和をとる変数の名前を j と k にした。期待値 $\langle\hat{f}_j\hat{f}_k\rangle_{\tilde{\boldsymbol{p}}}$ について吟味しよう。まず $j \neq k$ なら，独立

20) ここでの確率分布は $\boldsymbol{p}^{(j)}$ と書くほうが正確だろうが，$\boldsymbol{p}^{(j)}$ は最初に導入した（サイコロ一つについての）$\boldsymbol{p}$ と等しいので，このように書いた。

な部分からなる系についての (2.1.15) を使って，

$$\langle \hat{f}_j \hat{f}_k \rangle_{\tilde{\boldsymbol{p}}} = \langle \hat{f}_j \rangle_{\boldsymbol{p}}^{(j)} \langle \hat{f}_k \rangle_{\boldsymbol{p}}^{(k)} = \left(\frac{7}{2}\right)^2 \tag{2.2.11}$$

となる。$j = k$ のときは，少し話がちがって，

$$\langle \hat{f}_j \hat{f}_j \rangle_{\tilde{\boldsymbol{p}}} = \langle (\hat{f}_j)^2 \rangle_{\boldsymbol{p}}^{(j)} = \frac{91}{6} \tag{2.2.12}$$

である。(2.2.10) の最右辺の和で，$j = k$ となる項は N 個，$j \neq k$ となる項は $N^2 - N$ 個あることから，けっきょく，

$$\langle \hat{m}^2 \rangle_{\tilde{\boldsymbol{p}}} = \frac{1}{N^2}\left\{(N^2 - N)\left(\frac{7}{2}\right)^2 + N\,\frac{91}{6}\right\} = \left(\frac{7}{2}\right)^2 + \frac{35}{12}\,\frac{1}{N} \tag{2.2.13}$$

と評価される。

(2.2.9) と (2.2.13) をゆらぎの定義 (2.2.5) に代入すれば，N に依存しない項はちょうど消えて，目の平均 $\hat{m}$ のゆらぎは，

$$\sigma_{\tilde{\boldsymbol{p}}}[\hat{m}] = \sqrt{\frac{35}{12}}\,\frac{1}{\sqrt{N}} \tag{2.2.14}$$

となる。サイコロの個数 N が大きくなるにつれて，ゆらぎがどんどん小さくなっていくことは注目に値する。たとえば，$N = 100$ なら $\sigma_{\tilde{\boldsymbol{p}}}[\hat{m}] \simeq 0.2$，$N = 10000$ なら $\sigma_{\tilde{\boldsymbol{p}}}[\hat{m}] \simeq 0.02$，大きく出て，$N \sim 10^{24}$ とすれば $\sigma_{\tilde{\boldsymbol{p}}}[\hat{m}] \sim 10^{-12}$ である[21]。

2-2-3 節でも見るが，以上の計算は簡単に一般の場合に拡張できる。

2-2-2　チェビシェフ不等式

任意の確率的な系を考え，$\boldsymbol{p}$ を確率分布とする。次のチェビシェフ[22]不等式は，物理量のゆらぎ $\sigma_{\boldsymbol{p}}[\hat{f}]$ の重要な意味を明らかにしてくれる。

定理 2.3 (チェビシェフ不等式)　$\hat{f}$ を任意の物理量とする。任意の正の実数 ε について，

21）ここでの $\sim$ は大ざっぱに桁数を指定する意味で用いている。

22）Pafnuty Lvovich Chebyshev (1821–1894) ロシアの数学者。確率論における大数の法則，解析学などに業績がある。彼の名で呼ばれる不等式 (2.2.15) を最初に導いたのは同時代のフランスの数学者 Bienaymé だそうだが，不等式そのものよりも，大数の法則との関連を見いだしたチェビシェフの洞察こそが重要と考えられている。

$$\mathrm{Prob}_{\boldsymbol{p}}\Big[\big|\hat{f}-\langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}}\big|\geq\varepsilon\Big]\leq\left(\frac{\sigma_{\boldsymbol{p}}[\hat{f}]}{\varepsilon}\right)^2 \tag{2.2.15}$$

が成り立つ。

証明：新しい物理量 $\hat{\theta}$ を

$$\theta_i=\begin{cases}1, & |f_i-\langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}}|\geq\varepsilon\\ 0, & |f_i-\langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}}|<\varepsilon\end{cases} \tag{2.2.16}$$

により定義する。明らかに，

$$\theta_i\leq\left(\frac{f_i-\langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}}}{\varepsilon}\right)^2 \tag{2.2.17}$$

が成り立つ（図 2.1）。この式の両辺に p_i をかけて i で和をとれば，期待値についての関係

$$\langle\hat{\theta}\rangle_{\boldsymbol{p}}\leq\frac{\big\langle(\hat{f}-\langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}})^2\big\rangle_{\boldsymbol{p}}}{\varepsilon^2}=\left(\frac{\sigma_{\boldsymbol{p}}[\hat{f}]}{\varepsilon}\right)^2 \tag{2.2.18}$$

となる。最後の変形はゆらぎの定義 (2.2.5) そのものである。一方 $\hat{\theta}$ の定義をよく見れば，期待値 $\langle\hat{\theta}\rangle_{\boldsymbol{p}}$ は確率 $\mathrm{Prob}_{\boldsymbol{p}}[\,|\hat{f}-\langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}}|\geq\varepsilon]$ に等しいことがわかる。よって (2.2.15) が言えた。■

チェビシェフ不等式 (2.2.15) そのものは，ほとんど当たり前の関係である。重要なのは，ここから，どのような物理を読み取るかだ。

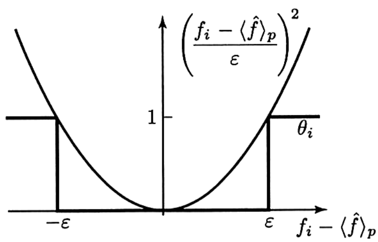


図 2.1 チェビシェフ不等式の証明の要（かなめ）となる不等式 (2.2.17) の意味を表すグラフ。$f_i-\langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}}$ を横軸にとって，θ_i と $\{(f_i-\langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}})/\varepsilon\}^2$ を示す。要するに，放物線に下からくっつくように（つまり，不等式 (2.2.17) が成り立つように）階段関数をつくったのである。

チェビシェフ不等式で，ε は任意の実数だったが，われわれは，これを**物理量 $\hat{f}$ を測定する際の精度**と解釈することにしよう[23)]。すると，$\left|\hat{f}-\langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}}\right| \geq \varepsilon$ という事象は，**物理量 $\hat{f}$ を一回だけ測定したとき，測定した値と期待値の間に（今の測定精度で）検出可能な差が見られること**と解釈できる。よって，チェビシェフ不等式 (2.2.15) の左辺は「測定値と期待値に差が見られる確率」を表している。

ここで，物理量のゆらぎ $\sigma_{\boldsymbol{p}}[\hat{f}]$ と測定精度 ε の間に，

$$\sigma_{\boldsymbol{p}}[\hat{f}] \ll \varepsilon \tag{2.2.19}$$

という大小関係が成り立つとする。つまり，ゆらぎが測定精度よりも，はるかに小さいとする。すると，チェビシェフ不等式 (2.2.15) の右辺はきわめて小さい量になり，

$$\mathrm{Prob}_{\boldsymbol{p}}\left[\,\left|\hat{f}-\langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}}\right| \geq \varepsilon\,\right] \ll 1 \tag{2.2.20}$$

が成立する。つまり，測定値と期待値に差がある確率はきわめて小さい。われわれは，確率のきわめて小さい事象は実際問題として観測されないと仮定したのだから，**物理量 $\hat{f}$ を一回だけ測定したときの測定値は，ほぼ確実に，期待値と（測定精度の範囲で）一致する**といえる。確率論という不確かさを全面的に取り入れた枠組みの中で，このように（ほぼ）確実な予言が可能だというのは，意外なことだし，（特に統計力学への応用を考えるとき）本質的に重要なことだ。

チェビシェフ不等式は一般的な確率分布について成立することを強調しておこう。次に見る例は，たくさんの独立な部分からなる系への応用だが，チェビシェフ不等式そのものは，独立性などの特殊な性質とはいっさい無関係に成り立ち，ゆらぎが小さければつねにその威力を発揮する。そういう意味で，（小さな部分の独立性が成り立たないような）統計力学の本格的な問題を扱うようになると，チェビシェフ不等式はますます重要になってくる。

サイコロの例

前節で見た，独立なサイコロ N 個を投げる例を考えてみよう。

23） われわれは，物理量が次元（単位）をもつと考えているが，ε が $\hat{f}$ と同じ次元をもつなら，(2.2.15) の右辺は無次元量になる。

どうせなら大きく出て，$N \sim 10^{24}$ としよう。もちろん，こんな数のサイコロを用意できるはずはない。しかし，いずれわれわれが統計力学で扱うのはアヴォガドロ定数オーダーの構成要素からできている系だ。10^{24} は決して馬鹿げた数ではない。

さて，われわれは，$N \sim 10^{24}$ 個のサイコロを用意し，それらを一斉に投げる。そして，（なかなか大変そうだが）すべての目の合計を計算し，それをサイコロの総数で割って平均値を計算する。この際の計算の精度をどうするかだが，物理の測定としては細かすぎかもしれないが，$\varepsilon \sim 10^{-8}$ という高精度を要求しておこう。このような実験を，たった一度だけ行なう。そのとき，平均値が 7/2 に（精度を考えていえば 3.5000000 に）一致しない確率を，チェビシェフ不等式 (2.2.15) から見積もることができる。$\sigma_{\tilde{\boldsymbol{p}}}[\hat{f}] \sim 10^{-12}$ であることを思い出し，数値を代入すれば，

$$\mathrm{Prob}_{\tilde{\boldsymbol{p}}}[\text{目の平均値が 3.5000000 に一致しない}] \lesssim \left(\frac{10^{-12}}{10^{-8}}\right)^2 \sim 10^{-8} \tag{2.2.21}$$

となり，これはきわめて小さい。

つまり，この問題に関しては，**たった一回の測定の結果がほぼ確実に期待値と一致する**と結論できるのだ。だからといって，背後にある現象が確率的であることに変わりはない。たとえば，同じ状況であっても，一つ一つのサイコロの目がどうなるかという点に着目すれば，もはや確実なことは何も言えなくなる。あくまで，すべてのサイコロの目の平均という，ゆらぎの小さい物理量に着目したため，確実な予言ができたのである。

2-2-3 大数の法則

前節で見たサイコロの例は，数多くの独立な部分からなる系での**大数**[24)]**の法則** (law of large number) の特別な例になっている。

任意の確率的な系を考える。確率分布を $\boldsymbol{p}$ とし，$\hat{f}$ を任意の物理量とする。この系と完全に等しい系を全部で N 個用意する[25)]。N 個の系は互いに独立であるとする。これらの系に $j=1,\ldots,N$ と名前をつける。系 j に

24）「だいすう」ではなく，「たいすう」と読む。

25） 同じ系を N 個用意するかわりに，一つの系を使って，くり返し N 回の実験を行なうと考えてもよい（確率論では，普通そう考える）。ただし，その場合は，実験をくり返しているうちに系が「古びて」こないこと，また，系が前回までの実験の結果を完璧に「忘れて」確率的な規則で結果を出してくることを仮定する。

おいて $\hat{f}$ に対応する物理量を $\hat{f}_j$ と書く。全系の確率分布をここでも $\tilde{\boldsymbol{p}}$ と書く。

定理 2.4 (大数の法則) 任意の正の実数 ε について,

$$\lim_{N\to\infty} \mathrm{Prob}_{\tilde{\boldsymbol{p}}}\left[\left|\left(\frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N}\hat{f}_j\right)-\langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}}\right|\geq\varepsilon\right]=0 \tag{2.2.22}$$

が成り立つ。

定理の意味は明らかだろう[26]。「測定の精度」$\varepsilon>0$ を好き勝手な値に設定して，系を一つだけ考えて計算した期待値 $\langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}}$ と，たくさんの系での（一回だけの）観測結果の算術平均が等しくなるかを問う。N を大きくしていけば両者が確実に等しくなることをこの定理が保証してくれるわけだ。

実は，これこそが期待値の意味なのである。一つの系で一回の実験をしたとき，一般には，観測結果と期待値はずいぶんと隔たっているだろう。しかし，**数多くの系で同時に（一回ずつ）実験をして**（あるいは，同じ系でくり返し何度も実験をして）**算術平均をとった結果は，ほぼ確実に，期待値と一致するのだ。**

大数の法則（定理 2.4）の証明

大数の法則を証明しよう。基本のアイディアは前節のサイコロの例で尽きている。一般化するだけなので簡潔に議論しよう。

まず，元になる（単独の）系において，$\hat{f}$ と $\hat{f}^2$ の期待値をそれぞれ $\mu=\langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}}$, $\nu=\langle\hat{f}^2\rangle_{\boldsymbol{p}}$ と書こう。ゆらぎは $\sigma_{\boldsymbol{p}}[\hat{f}]=\sqrt{\nu-\mu^2}$ である。

N 個の系での $\hat{f}_j$ の算術平均

$$\hat{m}=\frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N}\hat{f}_j \tag{2.2.23}$$

を考える。$\hat{m}$ の期待値は線形性から $\langle\hat{m}\rangle_{\tilde{\boldsymbol{p}}}=N^{-1}\sum_{j=1}^{N}\langle\hat{f}_j\rangle_{\tilde{\boldsymbol{p}}}$ だが，独立性から $\langle\hat{f}_j\rangle_{\tilde{\boldsymbol{p}}}=\langle\hat{f}_j\rangle_{\boldsymbol{p}}^{(j)}=\mu$ となる。よって $\langle\hat{m}\rangle_{\tilde{\boldsymbol{p}}}=\mu$ となる。$\hat{m}^2$ の期待値は $\langle\hat{m}^2\rangle_{\tilde{\boldsymbol{p}}}=N^{-2}\sum_{j,k=1}^{N}\langle\hat{f}_j\,\hat{f}_k\rangle_{\tilde{\boldsymbol{p}}}$ である。ここでも，独立性から，$j\neq k$ なら $\langle\hat{f}_j\,\hat{f}_k\rangle_{\tilde{\boldsymbol{p}}}=\langle\hat{f}_j\rangle_{\boldsymbol{p}}^{(j)}\,\langle\hat{f}_k\rangle_{\boldsymbol{p}}^{(k)}=\mu^2$ であり，$j=k$ なら $\langle\hat{f}_j\,\hat{f}_j\rangle_{\tilde{\boldsymbol{p}}}=\langle(\hat{f}_j)^2\rangle_{\boldsymbol{p}}^{(j)}=\nu$

26）ここで述べたのは，数学で大数の弱法則と呼ばれるものに相当する。より「強い」強法則が知られているのだが，ふつうの物理の学生はそこまで踏み込む必要はないと思う。

である。よって $\langle\hat{m}^2\rangle_{\tilde{\boldsymbol{p}}} = N^{-2}\{N\nu + (N^2 - N)\mu^2\}$ であり，ゆらぎは $\sigma_{\tilde{\boldsymbol{p}}}[\hat{m}] = \sqrt{(\nu-\mu^2)/N}$ となる。以上をまとめて，単独の系の量と関係づければ，

$$\langle\hat{m}\rangle_{\tilde{\boldsymbol{p}}} = \langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}}, \qquad \sigma_{\tilde{\boldsymbol{p}}}[\hat{m}] = \frac{\sigma_{\boldsymbol{p}}[\hat{f}]}{\sqrt{N}} \tag{2.2.24}$$

と表される。

よってチェビシェフの不等式 (2.2.15) より，

$$\mathrm{Prob}_{\tilde{\boldsymbol{p}}}\left[\,\left|\hat{m} - \langle\hat{f}\rangle_{\boldsymbol{p}}\right| \geq \varepsilon\,\right] \leq \left(\frac{\sigma_{\boldsymbol{p}}[\hat{f}]}{\varepsilon}\right)^2 \frac{1}{N} \tag{2.2.25}$$

である。(2.2.23) より，この左辺は (2.2.22) の左辺に等しい。(2.2.25) の右辺は $N \to \infty$ で 0 に収束するので，定理 2.4 が言えた[27]。

確率の意味

大数の法則の特別な場合として，事象の確率の意味を考えてみよう。上と同様の（一つの）確率的な系を考え，A を任意の事象とする。事象 A が起きる確率を $p = \mathrm{Prob}_{\boldsymbol{p}}[A]$ と書く。

$\hat{\chi}$ を，事象 A が起きていれば 1，起きていなければ 0 をとる物理量としよう[28]。期待値 $\langle\hat{\chi}\rangle_{\boldsymbol{p}}$ は，事象 A の確率そのもので，p に等しい。

再び，N 個の完全に等しい系を考え，系 j において $\hat{\chi}$ に対応する物理量を $\hat{\chi}_j$ とする。このとき，

$$\hat{N}_A = \sum_{j=1}^{N} \hat{\chi}_j \tag{2.2.26}$$

は，N 個の系のうちの事象 A が起きている系の個数を表す物理量である（A が起きていれば 1 で，起きていなければ 0 なのだから，それらの総計が A が起きている系の個数になる）。定理 2.4 で $\hat{f} = \hat{\chi}$ とし (2.2.26) に注意すると，次の重要な結果が得られる。

系 2.5 (確率についての大数の法則) 任意の正の実数 ε について，

$$\lim_{N\to\infty} \mathrm{Prob}_{\tilde{\boldsymbol{p}}}\left[\,\left|\frac{\hat{N}_A}{N} - p\right| \geq \varepsilon\,\right] = 0 \tag{2.2.27}$$

---

27) この証明では，N をどのくらい大きくすれば確率が小さくなるかも分かるしかけになっている。物理的には，N は大きくはできても無限大にはできないと思うべきなので，このような評価には大いに意味がある。

28) 基本状態 i において $\hat{\chi}$ がとる値が，(2.1.4) の $\chi_i[A]$ である。

が成り立つ。

この結果は,「事象 A が起きる確率は p だ」ということの実際的な意味をはっきりさせてくれる。たとえば,「コインを投げて表が出る確率は 1/2」というのは,「コインを二個投げたら一個が表」という意味ではない（実際,二個ともが表になることも多い）。系 2.5 が示すのは,「コインを百個投げたら，ほぼ五十個が表」,「コインを一億個投げたらほぼ五千万個が表」というように，非常に多くの系で実験を行なったとき（あるいは，同じ系で何度も何度も実験をくり返したとき）に,「表が出る」割合が 1/2 に近づいていくということなのだ。

一般の確率的な系, 一般の事象についても, 同じように考えていい。系 2.5 が保証するように，たくさんの系で実験したとき，事象 A が起きている系の個数の割合 $\hat{N}_A/N$ が（ほぼ確実に）確率 p に等しいのである。

2-2-4　再び，物理学に確率を使うことについて

ゆらぎと確率についての知見をふまえて，物理学に確率をもちこむ意味についてもう一度考えておこう。

物理学の重要な役割は，世界の論理的な理解に基づいて，様々な物理現象に関して定量的な予言を行なうことである。しかし，2-1-1 節でも述べたように，われわれの世界には定量的な分析という観点からは「手に負えない」部分が確実に存在する。マクロな物質の中に潜むきわめて多くの自由度の複雑きわまりない運動は，その典型例である。そのような「手に負えない」側面については，単に予言をあきらめてしまうのでなく，確率のことばを使った定量的な予言を試みるのは健全な考えだろう。ただし，単に確率的なものの言い方をしただけで，科学的・定量的になるわけではない。

確率論そのものは抽象的な数学の体系であり，それだけでは現実世界の出来事について予言する力はない。抽象的な確率論と現実を結びつける何らかの解釈の規則が必要である。本書では，28 ページで宣言したように「確率がきわめて 1 に近い事象は実際問題として確実に起き，確率がきわめて小さい事象は実際問題として決して起きない」ことのみを，そのような規則とする。こんな規則は，あまりに当たり前で無力のような気がするが，確率論の物理学への応用という点では十分に強力なのである。

統計力学の（応用上の）主要な目標は，何らかの物理系の平衡状態での

マクロな物理量の値を求めることだ。これから先の章で見ていくように，ほとんどの場合，マクロな物理系の平衡状態を表現する確率モデルにおいて，マクロな物理量 $\hat{f}$ の観測精度 ε とゆらぎ $\sigma[\hat{f}]$ の間には $\sigma[\hat{f}] \ll \varepsilon$ の関係が成り立つ。よって，チェビシェフの不等式（37 ページの定理 2.3）から，「物理量 $\hat{f}$ を一回だけ観測したとき，実際問題として確実に，期待値 $\langle\hat{f}\rangle$ と一致する値が得られる」ことが結論される。このように，**ほぼ確実で定量的に厳密な物理量の値の予言**が可能になるのだから，精密科学としては申し分がない。実際，統計力学の具体的な問題を解く場では，物理量の期待値を求めることが主要な作業になる。そこでは，確率論は，物理量に期待値を対応させるための「(理論的）装置」として活用される。

統計力学への応用だけを考えるなら以上で十分だが，もう少し議論を続けよう。たとえば，ミクロな系の量子力学では「電子のスピンが x 軸正方向を向いた状態で，スピンの z 成分を測定すると，確率 1/2 で上向きか下向きかが観測される」といった，1 に近くもなければ小さくもない「中途半端な確率」を含む言明が現れる。このような確率に意味をもたせるためには，2-2-3 節で行なったように，完全にそっくりな実験対象を数多く用意して（あるいは，完全にそっくりな実験を何度もくり返して），その結果についての統計をとればよい。上のスピンの例なら，N 個の系のうち上向きスピンが観測される系の個数を $\hat{N}_\uparrow$ とすれば，$N \gg 1$ のとき「ほぼ確実に $\hat{N}_\uparrow/N \simeq 1/2$ である」と結論される。この場合にも，けっきょくは「確率がきわめて 1 に近い」事象についての解釈の規則だけから，正確な予言ができたのである。

以上の二つが，物理学（あるいは，より広く，経験的な科学）において明確な意味をもつ確率の用い方の典型例である。確率を使って意味のある記述ができるのは，これらの例のように，何らかの意味で「確率がきわめて 1 に近い」事象に帰着する問題だけだというのが，本書の立場である[29]。逆に言えば，くり返して行なうことのできない実験について「中途半端な確率」を議論することに意味はないと考えるのである[30]。

29）**進んだ注**：つまり，確率をランダムなできごとの「経験的な頻度」と解釈する立場をとる。これに対して「信念の度合い」を表す「主観確率」を扱う立場もある。私は，主観確率のように見えるものであっても（信頼できるかぎりは）何らかの意味で経験的な頻度確率に帰着すると信じているので，本書で主観確率の概念は扱わない。

30）ただし，現実の人生（あるいは，生物の生）の中であれば，そういった予言や忠告に意味はあるだろう。

2-3　連続変数の扱い

本書では，ほとんどの場合，基本状態が有限個しかない有限状態の確率論だけを扱う。しかし，それだけでは不便なこともあるので，ここで，基本状態や物理量が連続変数で表される状況について，ごく簡単に見ておこう[31]。このテーマを本格的に扱うためには測度論が必要なのだが，深入りせず基本的な概念だけを見ておく。

もっとも基本的な例

理想的なサイコロを投げると，1 から 6 までの六つの整数のいずれかが等しい重みで出る。その類推で，0 と 1 の間の任意の実数を等しい重みで出すような「実数サイコロ」というものを考えてみよう。具体的には，物差しの目盛りの上を先の細い針でデタラメに刺してその場所の目盛りを読む，というような設定を思い浮かべるのもいいだろう。針先を限りなく小さい点と理想化すれば，目盛りの値は実数になる[32]。

サイコロの場合は，整数 $i = 1, 2, \ldots, 6$ で基本状態を指定し，それらに $p_i = 1/6$ という等しい確率を与えた。「実数サイコロ」の場合は，$0 \le x \le 1$ の実数 x で基本状態を指定すればいいだろう。さらに，「基本状態 x が現れる確率」p_x を考えたくなるが，実はこれはうまくいかない。そもそも 0 と 1 の間には無限個の実数があるのだから，指定した x がちょうど出現するなどということはあり得ない。そのような確率は 0 とみなすしかないのだ。

意味をもつのは，x がある有限の範囲の中に入る確率である。たとえば，$a < b$ とするとき，a と b の間の数が現れる確率を $\mathrm{Prob}[a \le \hat{x} \le b]$ と書こう（この書き方の意味についてはすぐ先で説明する）。もし，$0 \le a < b \le 1$ ならば，$\mathrm{Prob}[a \le \hat{x} \le b] = b - a$ のように，確率を区間の幅に等しくとれば，「0 と 1 の間の実数が同じ重み」で現れることに対応する。もちろん，$0 \le a \le 1 < b$ となって区間が 1 を越えてしまったら，$\mathrm{Prob}[a \le \hat{x} \le b] = 1 - a$ のように，0 と 1 の間に含まれる区間の長さをとればよい。より一般の場合をカバーするには，$p_0(x)$ を $0 \le x \le 1$ では 1 に等しくそれ以外では 0 に等しい関数として，

31）　最初に読むときは，この節はとばしてもよい。

32）　実数を使わなくても，有理数だけで，針先の位置を望む精度で記述できる。そういう意味で，物理的に見て実数を使う必然性はないのだが，数学的には，ここで実数を使うほうが圧倒的に便利なのである。

$$\mathrm{Prob}[a \le \hat{x} \le b] = \int_a^b dx\, p_0(x) \tag{2.3.1}$$

としてやればよい。$p_0(x)$ は「実数サイコロ」の目が x 付近の値をとる確率の密度を表している。

一変数の場合の定式化

上の例を一般化しよう。ある確率的な系の基本状態が実数 x で指定できるとする。物理量（ランダム変数）を $\hat{f}$ と書く。これまで同様，物理量 $\hat{f}$ は，そのままでは値を持たないが基本状態が一つ決まれば定まった値を持つとする。実数 x で指定される基本状態での $\hat{f}$ の値を $f(x)$ と書こう。実数 x に対して別の実数 $f(x)$ が対応するのだから，この設定での物理量とは（実数を実数に写す）関数である（これまでに見てきた有限状態の場合，$\hat{f}$ は $\{1, 2, \dots, \Omega\}$ を実数に写す関数だった）。

基本的な物理量として，$\hat{f}$ を表す関数が恒等写像 $f(x) = x$ である場合を考えよう。基本状態を指定する実数そのものを返してくるような物理量である。このような物理量を $\hat{x}$ という記号で表す。「基本状態 x において，物理量 $\hat{x}$ は x という値をとる」ということだ。

この系の確率的なふるまいは，**確率密度** (probability density)，あるいは，**確率密度関数** (probability density function) と呼ばれる関数 $p(x)$ で記述される[33]。確率密度は，$p(x) \ge 0$ を満たし積分が定義できるような関数であり，規格化条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\, p(x) = 1 \tag{2.3.2}$$

を満たす。そして，この系で，区間 $[a, b]$ に x が含まれる確率は，

$$\mathrm{Prob}[a \le \hat{x} \le b] = \int_a^b dx\, p(x) \tag{2.3.3}$$

であるとする。これは，(2.3.1) の素直な一般化になっている。特に，Δx を微小な量とすると，

$$\mathrm{Prob}[x \le \hat{x} \le x + \Delta x] = \int_x^{x+\Delta x} dx'\, p(x') = p(x)\,\Delta x + O((\Delta x)^2) \tag{2.3.4}$$

が成り立つ。これを見れば，物理量 $\hat{x}$ が x 近辺の値をとる確率の「密度」が $p(x)$ であることが納得できるだろう。

33） 物理の文献では，$p(x)$ を「確率分布」と呼ぶこともある。

物理量 $\hat{f}$ の期待値とゆらぎを，

$$\langle\hat{f}\rangle_{p(\cdot)} := \int_{-\infty}^{\infty} dx\, f(x)\, p(x), \qquad \sigma_{p(\cdot)}[\hat{f}] := \sqrt{\langle\hat{f}^2\rangle_{p(\cdot)} - (\langle\hat{f}\rangle_{p(\cdot)})^2} \tag{2.3.5}$$

と定義する[34]。状態が有限個の場合とは違って，$\langle\hat{f}\rangle_{p(\cdot)}$ や $\sigma_{p(\cdot)}[\hat{f}]$ は有限とは限らない。もしこれらが有限なら，チェビシェフ不等式（37 ページの定理 2.3）がそのままの形で成り立ち，大数の法則なども以前と同様に成立する。

この確率分布の**分布関数** (distribution function)，あるいは，**累積分布関数** (cumulative distribution function) を，

$$D(x) := \mathrm{Prob}[\hat{x} \le x] = \int_{-\infty}^{x} dx'\, p(x') \tag{2.3.6}$$

と定義する。$\hat{x}$ が x 以下の値をとる確率である。物理では累積分布関数はあまり用いないが，数学的には良い性質をもっていて扱いやすいので，数学の文献には多く登場する。

ガウス分布

実数 x_0 と $\sigma > 0$ という二つのパラメターをとる。確率密度

$$p_{\mathrm{Gauss}}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma}\, e^{-(x-x_0)^2/(2\sigma^2)} \tag{2.3.7}$$

をもつような確率分布を**ガウス**[35]**分布** (Gaussian distribution)，あるいは，**正規分布** (normal distribution) と呼ぶ。

規格化の条件 (2.3.2) が満たされていることはガウス積分 (A.1.3) よりすぐにわかる。また，典型的な物理量の期待値を計算すると，

$$\langle\hat{x}\rangle_{p_{\mathrm{Gauss}}(\cdot)} = \int_{-\infty}^{\infty} dx\, x\, p_{\mathrm{Gauss}}(x) = x_0 \tag{2.3.8}$$

$$\langle(\hat{x} - x_0)^2\rangle_{p_{\mathrm{Gauss}}(\cdot)} = \int_{-\infty}^{\infty} dx\, (x - x_0)^2\, p_{\mathrm{Gauss}}(x) = \sigma^2 \tag{2.3.9}$$

となる（これも，(A.1.3), (A.1.5) からすぐにわかる）。つまり，ガウス分布においては，物理量 $\hat{x}$ の期待値が x_0，ゆらぎが σ に等しい。ガウス分布

34）$p(\cdot)$ というのは，関数そのものを指す。$p(x)$ と書いてしまうと，関数そのものなのか，関数に x を代入した値なのかが不明確なので，このような書き方をする。

35）Johann Carl Friedrich Gauss (1777–1855) ドイツの数学者。十九世紀前半最大の天才数学者とされ，整数論，幾何学，解析学，応用数学など様々な分野で重要な業績を残した。電磁気学にもガウスの法則でその名を残している。

は，中心極限定理[36)]との関連で，重要な役割を果たす確率分布である。問題 2.2 を見よ。

多変数の場合

基本状態が，ν 個の実数の組 $\boldsymbol{x} = (x_1, \ldots, x_\nu)$ で指定される状況も考えておこう。この定式化は，5-6-1 節でカノニカル分布の古典近似を議論する際に用いることになる。

確率密度 $p(\boldsymbol{x})$ は，$p(\boldsymbol{x}) \geq 0$ および

$$\int d^\nu \boldsymbol{x}\, p(\boldsymbol{x}) = 1 \tag{2.3.10}$$

を満たす（$d^\nu \boldsymbol{x} := dx_1 \cdots dx_\nu$ であり，積分範囲は全空間）。(2.3.3) に相当する関係は，ν 次元空間 $\mathbb{R}^\nu$ の任意の（まともな）部分集合 S について，

$$\mathrm{Prob}[\hat{\boldsymbol{x}} \in S] = \int_{\boldsymbol{x} \in S} d^\nu \boldsymbol{x}\, p(\boldsymbol{x}) \tag{2.3.11}$$

となることである。部分集合 S として，点 $\boldsymbol{x}$ を含む微小な ν 次元直方体 Δv をとると

$$\mathrm{Prob}[\hat{\boldsymbol{x}} \in \Delta v] \simeq p(\boldsymbol{x})\, |\Delta v| \tag{2.3.12}$$

となり，やはり $p(\boldsymbol{x})$ が確率密度であることが納得できる（ただし，$|\Delta v|$ は Δv の体積)。物理量（関数）の期待値も

$$\langle \hat{f} \rangle_{p(\cdot)} := \int d^\nu \boldsymbol{x}\, f(\boldsymbol{x})\, p(\boldsymbol{x}) \tag{2.3.13}$$

と定義する。

36） 大ざっぱに言えば，数多くの独立で等価なランダム変数の和を考えると，変数の個数が多い極限で，その確率分布がガウス分布になるという定理。

進んだ注： 統計力学の教科書の多くが中心極限定理にページを割いている。しかし，もっとも標準的な中心極限定理が成立する条件（各部分が等価で独立であること）は強すぎて，一般の物理の系では成立しない。もちろん，相互作用が十分に弱いとき高温の平衡状態で証明できる中心極限定理もあるが，それは高級で趣味的な話題にすぎない。いずれにせよ，統計力学への応用を考えれば，中心極限定理が提供してくれるような，物理量のゆらぎについての詳細な情報は必要がない。2-2-2 節で議論したチェビシェフ不等式から得られる大ざっぱな情報で十分なのである。チェビシェフ不等式は，（結果が弱いかわりに）きわめて適用範囲が広く，たとえばイジング模型の臨界点直上（11 章を参照）のような（中心極限定理が成り立たない）状況にも適用できる。

演習問題 2.

2.1 [独立なコイン，大数の法則，二項分布] 確率 p で表，確率 $1-p$ で裏が出るコイン N 枚を一斉に投げる。各々のコインのふるまいは独立とする。コインに $i=1,\ldots,N$ と名前をつけ，i 番目のコインが表なら 1，裏なら 0 という値をとる物理量 $\hat{\chi}_i$ を定義する（ここでは全系の確率分布を $\boldsymbol{p}$ と書く）。

(a) 独立性に注意して，期待値 $\langle\hat{\chi}_i\rangle_{\boldsymbol{p}}$, $\langle\hat{\chi}_i\hat{\chi}_j\rangle_{\boldsymbol{p}}$ $(i\neq j)$ を求めよ。

(b) 表を向いているコインの総数を $\hat{n}$ とする。$\hat{n}=\sum_{i=1}^{N}\hat{\chi}_i$ という関係が成り立つことを納得したら，それと上の結果を用いて，期待値 $\langle\hat{n}\rangle_{\boldsymbol{p}}$, $\langle\hat{n}^2\rangle_{\boldsymbol{p}}$ とゆらぎ $\sigma_{\boldsymbol{p}}[\hat{n}]$ を求めよ。

(c) コインを一斉に投げた後，ちょうど n 枚が表になっている確率 $P_N(n)$ を，場合の数を求めることで具体的に求め，規格化条件 $\sum_{n=0}^{N}P_N(n)=1$ を確かめよ。$P_N(n)$ は，**二項分布** (binomial distribution) と呼ばれる。

(d) (c) の結果を用いて，期待値 $\langle\hat{n}\rangle_{\boldsymbol{p}}$, $\langle\hat{n}^2\rangle_{\boldsymbol{p}}$ を求め (b) と一致することを確かめよ。

2.2 [ガウス分布] 問題 2.1 の二項分布からガウス分布を抽出することができる。$p=1/2$ とし，$\hat{x}=(2\hat{n}-N)/\sqrt{N}$ により新しい物理量 $\hat{x}$ を定義する。N が十分に大きいとき物理量 $\hat{x}$ が x と $x+\Delta x$ の間の値をとる確率が，確率密度 $p_{\mathrm{Gauss}}(x)=(1/\sqrt{2\pi})e^{-x^2/2}$ を使って，$\mathrm{Prob}_{\boldsymbol{p}}[x\leq\hat{x}\leq x+\Delta x]=p_{\mathrm{Gauss}}(x)\,\Delta x+O((\Delta x)^2)$ と書けることを示せ（付録 A-2 で取り上げる**スターリング**[37]**の公式** (Stirling formula) $n!\simeq\sqrt{2\pi n}\,(n/e)^n$（$n\gg1$ のとき）を用いよ）。

この結果を用いて，$\langle\hat{n}\rangle_{\boldsymbol{p}}$, $\langle\hat{n}^2\rangle_{\boldsymbol{p}}$ を求め，問題 2.1 での結果と一致することを確かめよ。

2.3 [ポアッソン分布] 問題 2.1 の二項分布からまた別の分布を抽出しよう。$\lambda>0$ を任意のパラメターとする。$pN=\lambda$ と保つとき，$\tilde{P}_\lambda(n):=\lim_{N\to\infty}P_N(n)=e^{-\lambda}\lambda^n/n!$ となることを示せ。

$\tilde{P}_\lambda(n)$ を**ポアッソン**[38]**分布** (Poisson distribution) と呼ぶ。規格化条件を確認し，対応する期待値 $\langle\hat{n}\rangle_{\boldsymbol{p}}$, $\langle\hat{n}^2\rangle_{\boldsymbol{p}}$ とゆらぎ $\sigma[\hat{n}]$ を求めよ。

2.4 [分散の性質] (2.2.4) で定義した分散 $V(\hat{f})=\langle(\hat{f}-\langle\hat{f}\rangle)^2\rangle$ が実際に以下のような「いい性質」を持っていることを見よう。

(a) 実数 x について「x のまわりの分散」$V_x(\hat{f})=\langle(\hat{f}-x)^2\rangle$ を考える。$V_x(\hat{f})$ を最小化する x は何か？

37） James Stirling (1692–1770) スコットランドの数学者。無限級数や無限和の研究などで知られる。

38） Simén Denis Poisson (1781–1840) フランスの数学者，理論物理学者。積分や確率論などから，力学・熱学など幅広い業績がある。物理を学んでいても，解析力学のポアッソン括弧，弾性体のポアッソン比など，様々なところに彼の名前が出てくる。

(b) 二つの独立な部分からなる系を考える。$\hat{f}, \hat{g}$ がそれぞれ別の系のみに依存する物理量とすると，$V(\hat{f}\pm\hat{g}) = V(\hat{f}) + V(\hat{g})$ となることを示せ。

(c) 絶対値を使った「分散」$\tilde{V}(f) := \langle|\hat{f} - \langle\hat{f}\rangle|\rangle$ には (a), (b) のような性質がないことを示せ。

2.5　[シャノンエントロピーと相対エントロピー]　任意の確率分布 $\boldsymbol{p} = (p_i)_{i=1,2,\ldots,\Omega}$ に対して，シャノン[39]エントロピーを $S[\boldsymbol{p}] := -k\sum_{i=1}^{\Omega} p_i \log p_i$ と定義する（ただし $0\log 0 = 0$ と約束する）。ここで，(4.2.24) のボルツマン定数 k を先取りして用いた[40]。また，同じ系の確率分布 $\boldsymbol{q} = (q_i)_{i=1,2,\ldots,\Omega}$ をとり，$\boldsymbol{q}$ と $\boldsymbol{p}$ の相対エントロピー[41]を $D[\boldsymbol{q}|\boldsymbol{p}] := \sum_{i=1}^{\Omega} q_i \log(q_i/p_i)$ と定義する[42]。

(a) シャノンエントロピーの最大値と最小値を求め，それらを実現する確率分布を求めよ。

(b) 二つの独立な部分からなる系では $S[\boldsymbol{p}] = S[\boldsymbol{p}^{(1)}] + S[\boldsymbol{p}^{(2)}]$ となることを示せ。

(c) 任意の $\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}$ について $D[\boldsymbol{q}|\boldsymbol{p}] \geq 0$ であること，また $D[\boldsymbol{q}|\boldsymbol{p}] = 0$ となるのは $\boldsymbol{q} = \boldsymbol{p}$ の場合にかぎることを示せ（この問題はやや難しい）。つまり，$D[\boldsymbol{q}|\boldsymbol{p}]$ は二つの確率分布の間の「距離」に相当する役割を果たす。ただし，対称性 $D[\boldsymbol{q}|\boldsymbol{p}] = D[\boldsymbol{p}|\boldsymbol{q}]$ は成り立たないことを具体例で確かめよ。

(d) $\boldsymbol{p}^{(\mathrm{u})}$ を一様分布（全ての i について $p_i^{(\mathrm{u})} = 1/\Omega$）とする。$D[\boldsymbol{q}|\boldsymbol{p}^{(\mathrm{u})}]$ を $S[\boldsymbol{q}]$ で表せ。

2.6　[経験分布と大偏差原理]　大偏差原理と呼ばれる重要な考えの基本を見よう（この問題はやや高度）。任意の確率分布 $\boldsymbol{p} = (p_i)_{i=1,2,\ldots,\Omega}$ を考える。2-2-3 節と同様，確率分布 $\boldsymbol{p}$ に従う互いに独立な系を N 個用意する。N 個の系で基本状態を一回ずつ測定し，基本状態 i が観測された系の個数を $\hat{n}_i$ と書き，$\hat{q}_i = \hat{n}_i/N$ とする。観測の結果はばらつくから，$\hat{\boldsymbol{q}} := (\hat{q}_i)_{i=1,2,\ldots,\Omega}$ は（確率分布に値をとる）ランダム変数（物理量）になる。$\hat{\boldsymbol{q}}$（あるいは，その値）を（経験的に得た確率分布という意味で）経験分布と呼ぶ。$\mathcal{E}_N$ を $\hat{\boldsymbol{q}}$ のとりうる値の集合，つまり，$\sum_{i=1}^{\Omega} n_i = N$ を満たす非負整数の組 $n_1, \ldots, n_\Omega$ で $\boldsymbol{q} = (n_1/N, n_2/N, \ldots, n_\Omega/N)$ と書けるような確率分布の集合とする。今，任意の正整数 M を一つ固定し，任意の経験分布 $\boldsymbol{r} \in \mathcal{E}_M$ を一つ選んでおく。以下では，n を正整数として系の総数を $N = nM$ という形にとる。

(a) n を大きくするとき，経験分布 $\hat{\boldsymbol{q}}$ が上で選んだ $\boldsymbol{r}$ に一致する確率について，$\lim_{n\nearrow\infty} N^{-1} \log \mathrm{Prob}_{\tilde{\boldsymbol{p}}}[\hat{\boldsymbol{q}} = \boldsymbol{r}] = -D[\boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}]$ が成り立つことを示せ（スターリングの

---

39)　Claude Elwood Shannon (1916 –2001) 情報理論を創り出したアメリカの科学者。情報理論は統計力学とも深い関わりをもつ分野である。優れた入門書として，T. M. Cover and J. A. Thomas：*Elements of Information Theory* (Wiley, 1991) がある。

40)　情報理論の定義では（もちろん）ボルツマン定数はなく，対数の底は 2 にとる。定数倍の違いだから本質的な相違はない。

41)　情報理論では，カルバック・ライブラー (Kullback-Leibler) 距離とも呼ばれる。

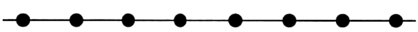
42)　$q_i \neq 0, p_i = 0$ となる i があれば，$D[\boldsymbol{q}|\boldsymbol{p}] = \infty$ となる。

公式 $n! \sim (n/e)^n$（付録 A-2）を使え）。これは，系の総数 N が大きくなるとき，経験分布 $\boldsymbol{r}$ がちょうど観察される確率が（ごく大ざっぱには）$\mathrm{Prob}_{\tilde{\boldsymbol{p}}}[\hat{\boldsymbol{q}} = \boldsymbol{r}] \sim \exp\bigl(-N\,D[\boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}]\bigr)$ のように急激に減衰することを意味する。

(b) $\hat{f}$ を任意の物理量とする。上で選んだ $\boldsymbol{r} \in \mathcal{E}_M$ によって $\tilde{f} = \sum_{i=1}^{\Omega} f_i r_i$ と定める。再び系の総数を $N = nM$ とし，N 個の系での $\hat{f}$ の算術平均 $\hat{m}$ を (2.2.23) によって定義する。観測された $\hat{m}$ の値が $\tilde{f}$ と一致する確率について，$\lim_{n \nearrow \infty} N^{-1} \log \mathrm{Prob}_{\tilde{\boldsymbol{p}}}[\hat{m} = \tilde{f}] = -I(\tilde{f})$ が成り立つことを示せ。これは，算術平均が $\tilde{f}$ と等しくなる確率が（ごく大ざっぱには）$\mathrm{Prob}_{\tilde{\boldsymbol{p}}}[\hat{m} = \tilde{f}] \sim \exp[-N\,I(\tilde{f})]$ のように減衰することを意味する。ここで，$\sum_i f_i q_i = \tilde{f}$ を満たす全ての $\boldsymbol{q} \in \mathcal{E}_N$ についての $D[\boldsymbol{q}|\boldsymbol{p}]$ の最小値を $I(\tilde{f})$ とした[43]。

(c) 簡単な応用例。確率 1/3 で 1, 2, 3 のいずれかの目が出る「サイコロ」を N 個独立に投げたとき，目の算術平均が 5/2 に等しい確率を評価せよ（N は大きな偶数）。

2.7 [1 次元パーコレーション] 破壊現象（など）の理想化されたモデルであるパーコレーション (percolation) を見よう。N 個の点 $i = 1, 2, \ldots, N$ をずらりと一列に並べ，隣どうしを，



というふうに，ボンド（＝線分）で結ぶ。周期的境界条件をとり，1 と N もボンドで結ばれているとする。モデルの唯一のパラメター p $(0 \le p \le 1)$ を決め，各々のボンドを独立に確率 p でそのまま残し，確率 $1-p$ で破壊する。たとえば，



のように，破壊される。ここで，生き残ったボンドで結ばれている点の集まりをクラスター（＝かたまり）と呼び，あるクラスターに含まれる点の総数をそのクラスターの大きさとする。

(a) 固定した一つの点を含むクラスターの大きさが k である確率 $P_{\mathrm{c}}(k)$ を求めよ。

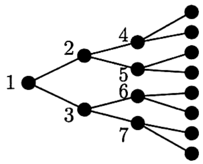
(b) 大きさが k のクラスターの総数 $\hat{n}(k)$ の期待値を求めよ。普通に考えると難しそうだが (a) の結果を利用するうまい方法がある。ヒントがほしい人は脚注[44]を見よ。

2.8 [樹状図形の上のパーコレーション] 2 次元以上のパーコレーションは相転

43） (a), (b) は，経験分布 $\hat{\boldsymbol{q}}$ や算術平均 $\hat{m}$ が，期待される値（それぞれ，真の確率分布 $\boldsymbol{p}$，期待値 $\langle \hat{f} \rangle_{\boldsymbol{p}}$）から大きくずれる確率の評価であり，大偏差原理と呼ばれる。

44） 大きさ k のクラスターのいずれかに属している点の総数を $\hat{N}(k)$ とすれば，明らかに $\hat{n}(k) = \hat{N}(k)/k$．他方，点 i を含むクラスターの大きさが k ならば 1 を，それ以外なら 0 をとる物理量 $\hat{\chi}_i^{(k)}$ を用いて，$\hat{N}(k) = \sum_{i=1}^{N} \hat{\chi}_i^{(k)}$ と書ける（なぜか？）。

移や臨界現象（11 章を見よ）を示すので興味深いが，ここで扱えるほど簡単ではない。次元の高い系の特徴をある程度そなえた人工的なモデルを見よう。下図のように，左端の点 1 から右向きにボンドを二本ずつ伸ばして，樹状の図形をつくる。



ここでは，三回の枝分かれで終わりになっているが，この操作を延々と続けて無限に大きな樹枝状の図形をつくる。格子点 i の「世代」を $g(i)$ と書く（意味は図を見ればわかる。$g(1)=0$, $g(2)=g(3)=1$, $g(4)=\cdots=g(7)=2$ 等々）。パラメター p を選び，各々のボンドを，独立に，確率 p でそのままにし，確率 $1-p$ で破壊する。破壊の後，左端の点 1 を含むクラスターの大きさを表す物理量を $\hat{M}$ とする。

(a) 任意の点 i に関して，1 と i が壊れていないボンドでつながっていれば 1，そうでなければ 0 をとる物理量を $\hat{\chi}_i$ とする。$\langle\hat{\chi}_i\rangle_{\boldsymbol{p}}$ を求めよ。

(b) $\langle\hat{M}\rangle_{\boldsymbol{p}}=\sum_i\langle\hat{\chi}_i\rangle_{\boldsymbol{p}}$ であることを示せ。図形が無限に大きいとして，$\langle\hat{M}\rangle_{\boldsymbol{p}}$ を計算せよ。p を小さい側から 1/2 に近づけたとき，何が起きるだろう？

3. 量子論からの準備

われわれの世界の小さなスケールでの現象はすべて量子力学で記述されると信じられている。少数自由度の系については，原子の構造や散乱実験をはじめとした膨大な実験結果がこの信念を（ほぼ直接に）支持している。しかし，多数の自由度からなる系の場合，量子力学の正当性を直接的な実験や観察で確かめることはできない。そのかわり，系の様々な（マクロな）ふるまいが量子力学の帰結と整合するという間接的な証拠の積み重ねによって，量子力学の信頼性が確立している。なかでも平衡統計力学（およびそれに基づく物性物理学）の多彩な成功は，量子力学がマクロな系においても根本的な基本法則であるという事実を裏づける，もっとも強い間接的な証拠だと言っていいだろう。

多くの初等的な教科書では，古典力学に基づいて統計力学を展開している。本書は，入門書ではあるが，最初から量子論に基づいた統計力学を扱う。統計力学の確率的記述は，量子論からアプローチしたほうが見通しがよく，概念的な混乱も少ないからだ。また，マクロな系の平衡状態の記述の本質は，古典論でも量子論でもほとんど違いがなく，歴史的な発展をなぞって古典論から出発する意義はあまりないことも強調しておきたい。

この章では，二つ目の理論的な準備として，統計力学を展開するために必要な量子論の知識をまとめておく。量子論を完全には学んでいない読者にも配慮して書いた。3-1 節で，エネルギー固有状態の概念を正確に復習し，いくつかの基本的な例を見る。3-2 節では，統計力学にとって最も重要な状態数の概念を詳しく述べる。具体例を調べたあと，一般的なマクロな系で状態数が $\Omega_{V,N}(E) \sim \exp[V\,\sigma(\epsilon,\rho)]$ という形に書けることを見る（定理 3.1）。これは，純粋に量子力学についての結果だが，マクロな系の普遍的な性質を抽出するという意味では，すでに統計力学に一歩踏み込んだ内容と言ってもいい。

3-1　エネルギー固有状態

まず，量子力学で重要な役割を果たすエネルギー固有状態とエネルギー固有値についてまとめておこう。統計力学に何が必要かという点もはっきりさせる。3-1-1 節でごく大まかな説明をした後，3-1-2 節で基本的な具体例を詳しく調べる。

3-1-1　量子論から必要なこと

この節では，量子論の技術的な内容にはいっさい踏み込まず，これから統計力学を進めていくうえで，量子論のどのような知見が必要になってくるかをごく簡単にまとめておく。まだ量子論を完全に学んでいないが本書を読んでみたいという読者，あるいは，量子論は学習中だがその前に統計力学をマスターしておこうと思っている読者は，この節をていねいに読んだ後，3-1-2 節の具体的な例を軽く眺め，そして，3-2 節の状態数のところを丁寧に学んでもらえばいいだろう。そうすれば，次章からの統計力学の議論も追うことができるはずだ[1)]。

ここに，外界から完全に孤立した有限の大きさの物理的な系がある。すでに述べたように，「系」というのは世界の中から切り出してきて単独に調べたり論じたりできる「部分」である。箱の中に密閉された気体，金属のかたまり，中性子星，空間のある領域の電磁場など，何を考えてもよい。統計力学の対象は，ほとんどすべてのマクロな系だから，例はいくらでもある。

外界から完全に孤立しているというのは，その系が，外界（世界からその系を取り去った残りのすべて）と粒子，エネルギー，情報などのやりとりをしないということである。もちろん，本当の意味で孤立した系などあり得ない[2)]。これは，物理によく見られる理想化の一つで，「ほぼ孤立」している系を，さしあたって「完全に孤立している」と近似して，その性質を調べていこうということである。

完全に孤立した系の物理的な性質は量子論を用いて記述できる。量子論を使えば，ある時刻での系の状態を表現し，時間の経過とともに状態がどのように変化していくか予言することができる。また，各々の状態におい

1）ただし，量子論も，いずれはきちんと学んで身につけてほしい。

2）正確に言えば，そんなものがあったとしても，われわれには観測できないから意味がない。

て，様々な物理量がどのような値をとりうるか調べることができる。ただ，量子論が古典論[3]と根本的に異なっているのは，一般には，ある状態においてある物理量がとる値が確定しないことだ。量子論では，物理量を観測したときにある値が観測される確率だけが予言できる。

数多く考えられる物理量の中で，もっとも重要で本質的なのは**エネルギー** (energy) である。エネルギーは，熱力学から場の量子論にいたる幅広い範囲の物理の基本的な体系のなかに，保存量として登場する[4]。異なった理論に現れるエネルギーは，「エネルギー」という同じ名前をもっているだけでなく，互いに定量的に厳密に関係づけられている。たとえば，力学的なエネルギーが熱的なエネルギーに変換されてもその総量は決して変化しない。そのため，エネルギーは，多様な物理の理論を貫き，それらを定量的に結びつけるための「縦糸」の役割を果たすのである。ミクロとマクロを結びつける統計力学においてエネルギーが特権的な役割を果たすのは決して偶然ではない。

量子論においても，孤立した系ではエネルギーは保存量になり，時間がたっても変化しない。ただし，上で物理量について述べたことはエネルギーにもあてはまり，エネルギーも一般の状態では確定した値をとらない。エネルギーが確定した値をもつような特別な状態を**エネルギー固有状態** (energy eigenstate)（あるいは，ハミルトニアンの固有状態）と呼び，対応するエネルギーの確定値を**エネルギー固有値** (energy eigenvalue) と呼ぶ。われわれの扱っているような有限体積の量子系では，エネルギー固有値が「とびとび」の離散的な値しかとらないことが知られている。これは，エネルギーが連続的な値をとる古典力学との本質的な違いであり，「量子力学 (quantum mechanics)」という名称の由来にもなっている[5]。

エネルギー固有状態は，量子論において様々な重要な役割を果たす。たとえば，すべてのエネルギー固有状態を知っていれば，その系の一般の状態を（重ね合わせという操作によって）表現できる。エネルギー固有状態は，エネルギーが定まった値をもっているという点で，（古典的な直観をもっている）われわれ人間にも扱いやすい状態である。特に，平衡統計力学においては，エネルギー固有状態は本質的に重要である。というよりも，エネルギー固有状態についての知識さえあれば，平衡統計力学のもっとも

3）　たとえば，ニュートン力学や電磁気学は，古典論である。
4）　一般相対性理論でのエネルギー保存則は，より微妙である。
5）　quantum には，「特定の量」，「単位となる量」といった意味がある。

肝心な部分は理解できるのだ。

正確に言えば，平衡統計力学を進めるために絶対に必要なのは，

- エネルギー固有状態のすべてに名前をつけて列挙する
- 各々のエネルギー固有状態のエネルギーを求める

という，二つだけである[6)]。これだけがあれば，原理的には，この系が平衡状態にあるときの自由エネルギーやエントロピーを求め，比熱や圧力といった基本的な熱力学的な量を計算できるのだ。

そこで，これから統計力学の議論を進めていくうえで，**量子論というのは，われわれが興味をもっている物理的な系について，上の二つの情報を与えてくれる情報源である**というふうに割り切ってしまうこともできる。このように「分業」を行なうことで，不必要な混乱を避けて，統計力学の本質にじっくり取り組むことができるはずだ。特に，量子論についての知識が完全でない読者は，さしあたっては，量子論というのは，物理系について上の二つを教えてくれる「ブラックボックス」だと思って，統計力学を学んでいってかまわないだろう。

3-1-2 シュレディンガー方程式とエネルギー固有状態

この節では，実際に量子力学に基づいて上の二つの情報を得ることについて考えていく。量子論になじみのない読者も，（一般論はとばして）具体的な例とその場合の結果（それぞれの例の最後に箇条書きでまとめておいた）だけは見ておいてほしい。

一 般 論

まず，話の整理のため，ごく抽象的に一般論をまとめよう。量子論になじみのない読者には理解できないはずなので，読みとばしてよい。

量子論では，物理的な系の状態は，複素係数のベクトル空間 $\mathcal{H}$ の 0 でない要素 $\varphi, \psi, \ldots$ に対応する。ただし，0 でない複素数 α を使って $\psi = \alpha\varphi$ と結ばれる二つの要素 ψ と φ は，全く同じ物理的状態を表す。

量子論では，物理量はベクトル空間 $\mathcal{H}$ 上の自己共役な線形演算子（あるいは，エルミート行列）で表される。演算子の固有値が実際に観測され

6） エネルギー以外の何らかの物理量のふるまいが知りたい場合は，個々のエネルギー固有状態におけるその物理量の（量子力学的）期待値を知る必要がある。

うる物理量の値に対応する。特に重要なのはエネルギーに対応する演算子，**ハミルトニアン** (Hamiltonian) $\hat{H}$ である。

ハミルトニアン $\hat{H}$ についての固有値方程式

$$\hat{H}\,\varphi = E\,\varphi \tag{3.1.1}$$

を，(時間に依存しない) **シュレディンガー**[7]**方程式** (Schrödinger equation) という。シュレディンガー方程式の解になる状態 $\varphi \neq 0$ が，前節で名前だけを紹介したエネルギー固有状態である。よって，この固有値問題を完全に解き，$i = 1, 2, \ldots$ について，

$$\hat{H}\,\varphi_i = E_i\,\varphi_i \tag{3.1.2}$$

を満たす状態 $\varphi_1, \varphi_2, \ldots$ を見つけることができれば，

- エネルギー固有状態に $i = 1, 2, \ldots$ という名前 (番号) をつけて列挙し，
- 対応する固有エネルギー $E_i = E_1, E_2, \ldots$ を求めた

ことになる。

基本的な例

以下では，基本的な例について，エネルギー固有状態を実際に求めておこう。特に今後の統計力学の考察で重要になるのは，62 ページの例 3-1-2.c で扱う N 個の粒子からなる系だ。

例 3-1-2.a　[一次元の自由粒子一つの系]　量子論の空気をつかむため，もっとも基本的な問題を少し丁寧に見ておこう。

質量 m の粒子が，長さ L の一次元的な区間に閉じ込められて，その中を自由に運動している。区間の端から逃げ出さないようにする力以外には，粒子に力は働かないとする。このように，(境界条件に関するもの以外の) 力を受けないような仮想的な状況にある粒子を**自由粒子** (free particle) と呼ぶ。

古典的に問題を取り扱うと，ある瞬間での粒子の位置は $0 \leq x \leq L$ を満たす座標変数 x で表される。また，運動量 $p = m\dot{x}$ を使えば，粒子のエネルギーは $E = p^2/(2m)$ と書ける。量子論になると，座標 x と運動量 p は，

---

7) Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger (1887–1961) オーストリアの物理学者。量子力学を完成した天才の一人。1933 年にノーベル賞。1905 年にウィーン大学に入学した若きシュレディンガーは，ボルツマンの講義を聴くことを楽しみにしていたという。しかし，彼がウィーン大学の門をくぐったときには，ボルツマンは帰らぬ人となっていた。

正準交換関係 (canonical commutation relation)

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \tag{3.1.3}$$

を満たす自己共役演算子 $\hat{x}$, $\hat{p}$ に置きかえられる（一般の演算子 $\hat{A}$, $\hat{B}$ について交換関係を $[\hat{A}, \hat{B}] := \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ と書く）。$\hbar \simeq 1.05 \times 10^{-34}$ J s はプランク[8]定数（を 2π で割ったもの）である。

特に，**シュレディンガー表現** (Schrödinger representation) をとると，ある瞬間の系の状態は，恒等的に 0 ではない複素数値関数 $\varphi(x)$ で表される[9]（x の範囲は $0 \le x \le L$）。$\varphi(x)$ が，いわゆる波動関数である。粒子が区間の外に出て行かないことに対応し，波動関数は，境界条件

$$\varphi(0) = \varphi(L) = 0 \tag{3.1.4}$$

を満たす。この表現では，交換関係 (3.1.3) を満たす演算子 $\hat{x}$, $\hat{p}$ は，

$$\hat{x} \rightharpoonup x, \qquad \hat{p} \rightharpoonup \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx} \tag{3.1.5}$$

のように，それぞれ，かけ算演算子，微分演算子として具体的に表される[10]。よって，粒子のエネルギーに対応する演算子であるハミルトニアンは，

$$\hat{H} = \frac{(\hat{p})^2}{2m} \rightharpoonup -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} \tag{3.1.6}$$

のように二階微分の演算子に対応する。

以上の対応関係を認めれば，ハミルトニアンの固有値方程式 (3.1.1)，つまり，シュレディンガー方程式は，

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\varphi(x) = E\,\varphi(x) \tag{3.1.7}$$

という微分方程式になる。これは，「関数 $\varphi(x)$ を二回微分したら，負の定数がかかって，自分に戻る」という微分方程式だから，解が三角関数で書ける

8） Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858–1947) 熱力学から出発して黒体輻射の問題を研究し，量子論の扉を開いた（7-4-3 節を見よ）。プランクは，元来，マッハ（6 ページの脚注 11 を見よ）の影響を強く受けた古典物理学者であった。原子・分子の実在をめぐる論争でも，マッハやオストヴァルトを支持し，ボルツマンに対立したこともあるという。そういった人物が新しい物理である量子論の扉を開いたのは，きわめて興味深いことだ。1918 年にノーベル賞。

9） $|\varphi(x)|^2$ が x における粒子の存在確率密度に比例する。もし $\varphi(x)$ が恒等的に 0 なら粒子の存在確率が 0 ということになり，物理的におかしい。

10） シュレディンガー表現をとったときにかぎり，$\hat{p}$ が $(\hbar/i)\,d/dx$ という微分演算子に対応する。それを強調するために，対応関係を $\rightharpoonup$ で表したわけだが，簡略化して，$\hat{p} = (\hbar/i)\,d/dx$ と等号を使って書いてしまうことも多い。

ことは即座にわかるだろう。さらに境界条件 (3.1.4) の一つ目の $\varphi(0)=0$ からコサインは不適である。(3.1.7) の解は**波数** (wave number) と呼ばれる定数 k を使って，

$$\varphi(x)=\sqrt{\frac{2}{L}}\,\sin(k\,x) \tag{3.1.8}$$

と書けるはずだ[11)]。これを，

$$\varphi(x)=\sqrt{\frac{2}{L}}\,\frac{1}{2i}\,(e^{ikx}-e^{-ikx}) \tag{3.1.9}$$

と書き直し，(3.1.5) の $\hat{p}$ の表現に注意すれば，波動関数 $\varphi(x)$ は運動量の固有値 $p=\hbar k$ をもつ状態と $p=-\hbar k$ をもつ状態の重ね合わせであることがわかる。

さらに，境界条件 (3.1.4) の二つ目の $\varphi(L)=0$ を要請すると，サインの性質から，何らかの整数 n について，$kL=n\pi$ が成り立つことがわかる。これに対応する波動関数 (3.1.8) は，

$$\varphi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{L}}\,\sin\Bigl(\frac{n\,\pi}{L}\,x\Bigr) \tag{3.1.10}$$

となる。この形をシュレディンガー方程式の左辺に代入して微分すれば，対応するエネルギー固有値は

$$E_n=\frac{\hbar^2k^2}{2m}=\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}\,n^2=E_0\,n^2 \tag{3.1.11}$$

のように求められる。ここで，定数

$$E_0:=\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2} \tag{3.1.12}$$

を定義しておいた。

整数 n の範囲について注意が必要である。もちろん，数学の問題としては，(3.1.10) で n を任意の整数としたものは，微分方程式 (3.1.7) の解になっているし，境界条件 (3.1.4) を満たす。しかし，量子論においてエネルギー固有状態を列挙することを考えるときは，n は正整数 $1,2,\ldots$ でなくてはならない（図 3.1）。理由は以下の通り。まず，$n=0$ とすれば $\varphi_0(x)$ は恒等的に 0 なので，これは物理的状態としての資格をもたない。また，正整数 n に対して $\varphi_{-n}(x)=-\varphi_n(x)$ が成り立つが，互いに定数倍で結ばれる二つの波動関数は物理的に等しい状態に対応することから，$\varphi_n(x)$ と

11）サインの前の係数は，規格化条件 $\int_0^L dx\,|\varphi(x)|^2=1$ が満たされるように選んだ。

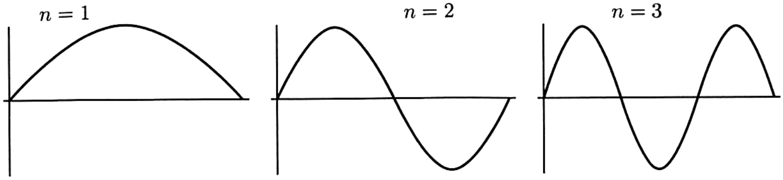


図 3.1 エネルギーがもっとも低い三つのエネルギー固有状態の波動関数。横軸が x $(0 \le x \le L)$ で，縦軸は $\varphi(x)$ である。この場合には（そして，より一般の一次元のシュレディンガー方程式において），エネルギー準位 $n = 1, 2, \ldots$ は，節（ふし）（両端以外で波動関数が 0 になる点）の個数に 1 を足したものに等しい。

$\varphi_{-n}(x)$ を区別してはいけない。よって，n を正整数にとれば[12)]，すべての状態が列挙できるのである[13)]。

一次元の問題についての以上の結果をまとめれば，

- エネルギー固有状態は $n = 1, 2, 3, \ldots$ という正整数で指定され，
- 対応するエネルギー固有値は，$E_n = E_0\, n^2$ と書ける

ということになる。確かに，系のとりうるエネルギーが「とびとび」の値に制限されている。(3.1.12) の定数 E_0 が，とびとびの間隔を決めているのだ。

たとえば，$L \sim 0.1$ m とでもして，m を適当な身近な分子の質量とすると，この E_0 は 10^{-39} J といった，圧倒的に小さな値になる。これは，ほどほどの大きさの系については，エネルギーの「とびとび」の間隔が，日常的なエネルギースケールとは比較できないほど小さく，われわれ人間には（そう易々とは）エネルギーが「とびとび」であると認識できないことを意味している。この事実は，ミクロとマクロの本質的な隔たりを表して

12） だからといって，「一次元自由粒子の n は正整数」などと丸暗記してはいけない。同じシュレディンガー方程式 (3.1.7) であっても周期的境界条件 $\varphi(x + L) = \varphi(x)$ を課した場合は，固有状態は $\varphi_n(x) = \exp[ikx]/\sqrt{L}$ となり，$k = (2\pi/L)\, n$ で n は任意の整数である。このときは $n = 0$ も物理的状態として許される。なぜか？

13） **進んだ注**：これで本当に「すべての状態」が得られたと結論するためには，これらのエネルギー固有状態が完全系をなすことを示す必要がある。つまり，境界条件を満たす任意の（波動）関数が，エネルギー固有状態の適切な重ね合わせで書けるということだ。完全性は自明とはほど遠い問題であり，「任意の関数とは何か」といった点にまでさかのぼって考えることでフーリエ級数やフーリエ変換の理論が作られ数学が大きく進歩したのである。本書では完全性の証明には踏み込まないので，興味のある読者はフーリエ解析や関数解析の教科書を参照していただきたい。江沢洋：『フーリエ解析』(シリーズ物理数学 1，朝倉書店)，黒田成俊：『関数解析』(共立数学講座 15)，猪狩惺：『フーリエ級数』(岩波全書 283) を挙げておく。

おり，統計力学にとってもきわめて重要である。

例 3-1-2.b [三次元の自由粒子一つの系] 少しだけ現実に近づき，一辺が L の立方体状の領域（以下,「箱」とも呼ぶ）に質量 m の粒子が一つだけ閉じ込められた系を考える。ここでも，箱から外に飛び出さないようにするための力が働く以外は，粒子は自由に運動するとしよう。

古典的に扱えば，粒子の位置は，$0 \le x \le L$, $0 \le y \le L$, $0 \le z \le L$ を満たす座標変数を使って，(x, y, z) という三次元の座標で表される。粒子のエネルギーは，運動量ベクトル $\boldsymbol{p} = m\,(\dot{x}, \dot{y}, \dot{z})$ によって $E = |\boldsymbol{p}|^2/(2m)$ と書ける。

対応するシュレディンガー表現の量子力学では，ある瞬間における粒子の状態は（複素数値をとる）波動関数 $\varphi(x, y, z)$ で表される。粒子が箱の外に出ないという要請に対応して，箱の壁の部分では $\varphi(x, y, z) = 0$ となるという境界条件をとる。具体的に式で書けば，任意の x, y, z について，

$$\begin{aligned}\varphi(0, y, z) = \varphi(L, y, z) = \varphi(x, 0, z) = \varphi(x, L, z)\\ = \varphi(x, y, 0) = \varphi(x, y, L) = 0\end{aligned} \tag{3.1.13}$$

ということになる。運動量ベクトルに対応する演算子は，

$$\hat{\boldsymbol{p}} \rightharpoonup \frac{\hbar}{i}\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right) \tag{3.1.14}$$

のように微分演算子で表される。よって，エネルギーに対応するハミルトニアンは，

$$\hat{H} \rightharpoonup -\frac{\hbar^2}{2m}\triangle \tag{3.1.15}$$

となる。ただし，ラプラシアンを通常通り

$$\triangle := \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \tag{3.1.16}$$

と定義した。よって，シュレディンガー方程式 (3.1.1) は，

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle\,\varphi(x, y, z) = E\,\varphi(x, y, z) \tag{3.1.17}$$

という偏微分方程式になる。

シュレディンガー方程式 (3.1.17) は，固有関数が，$\varphi(x, y, z) = \varphi_{\mathrm{x}}(x)\,\varphi_{\mathrm{y}}(y)\,\varphi_{\mathrm{z}}(z)$ のように，それぞれの変数のみに依存する関数の積に分離すると仮定すれば簡単に解ける[14]。計算は上の一次元の場合と同じなの

14） 正確に言えば，このような作業仮設を置いて解を求めてみて，得られた解 (3.1.18) が

で，結果だけを述べる。まずエネルギー固有状態の波動関数は，**波数ベクトル** (wave number vector) $\boldsymbol{k}=(k_{\mathrm{x}},k_{\mathrm{y}},k_{\mathrm{z}})$ を使って，

$$\varphi(x,y,z)=\left(\frac{2}{L}\right)^{3/2}\sin(k_{\mathrm{x}}\,x)\,\sin(k_{\mathrm{y}}\,y)\,\sin(k_{\mathrm{z}}\,z) \tag{3.1.18}$$

と書ける。ここでも，境界条件 (3.1.13) が成り立つことを要請し，物理的に意味のある状態を重複（ちょうふく）なく数えることにすると，波数ベクトルの成分は，三つの正整数 $n_{\mathrm{x}},n_{\mathrm{y}},n_{\mathrm{z}}$ を使って，

$$k_{\mathrm{x}}=\frac{\pi}{L}\,n_{\mathrm{x}},\quad k_{\mathrm{y}}=\frac{\pi}{L}\,n_{\mathrm{y}},\quad k_{\mathrm{z}}=\frac{\pi}{L}\,n_{\mathrm{z}} \tag{3.1.19}$$

と書けるものに限られる。エネルギー固有状態 (3.1.18) をシュレディンガー方程式 (3.1.17) に代入すれば，対応するエネルギー固有値が

$$E_{(n_{\mathrm{x}},n_{\mathrm{y}},n_{\mathrm{z}})}=\frac{\hbar^2}{2m}\,|\boldsymbol{k}|^2=E_0\left\{(n_{\mathrm{x}})^2+(n_{\mathrm{y}})^2+(n_{\mathrm{z}})^2\right\} \tag{3.1.20}$$

であることがわかる。定数 E_0 は (3.1.12) で定義した「とびとび」の間隔である。

三次元の問題についての以上の結果をまとめれば，

- エネルギー固有状態は $(n_{\mathrm{x}},n_{\mathrm{y}},n_{\mathrm{z}})$ という三つの正整数の組で指定され，
- 対応するエネルギー固有値は，$E_{(n_{\mathrm{x}},n_{\mathrm{y}},n_{\mathrm{z}})}=E_0\left\{(n_{\mathrm{x}})^2+(n_{\mathrm{y}})^2+(n_{\mathrm{z}})^2\right\}$ と書ける

ということになる。なお，この問題では，固有状態を三つの正整数の組 $(n_{\mathrm{x}},n_{\mathrm{y}},n_{\mathrm{z}})$ で指定するのがもっとも自然だが，適切な対応をつけてやれば，(3.1.2) のように一つの番号 $i=1,2,\ldots$ によって固有状態を指定することもできる。図 3.2 で，二つの正整数の組を一つの番号に対応させる方法を説明しておいた。

例 3-1-2.c [三次元の自由粒子 N 個の系] 話を進めて，上と同じ一辺が L の立方体状の領域に質量 m の粒子が N 個閉じ込められた系を扱う。ここでの「粒子」というのは，箱の中の気体を構成している分子だと考える[15)]。よって，N はアヴォガドロ定数に匹敵する大きな数である。一気にマクロな系に踏み込んだことになる。ただし，ここでも，粒子たちには，箱から外に飛び出さないようにするための力以外には，一切の力が働かない

完全系をなすことから，この仮設が正しかったと言える。

15） 分子の内部自由度の寄与は考えない。常温での単原子分子からなる気体については，この仮定は現実的である。

(a)

n_x \ n_y	1	2	3	4	5	
1						
2						
3						
4						
5						

(b)

n_x \ n_y	1	2	3	4	5	
1	1	2	3	4	5	
2						
3						
4						
5						

(c)

n_x \ n_y	1	2	3	4	5	
1	1	2	4	7	11	
2	3	5	8	12		
3	6	9	13			
4	10	14				
5	15					

図 3.2　二つの正整数の組 $(n_{\mathrm{x}}, n_{\mathrm{y}})$ を一つの正整数 $i = 1, 2, \ldots$ と一対一に対応させる方法。(a) 二つの正整数の組は，横に n_{x} を，縦に n_{y} をとった正方形状の表のマス目に対応する（もちろん，表の右と下は無限に続く）。(b) この表のマス目に一つの正整数 $i = 1, 2, \ldots$ を対応させようと思い，素直に一列目に 1 から順に数字を書いていくと，（一列目にも無限個のマス目があるから）けっきょく一列目だけで終わってしまい，二列目に数字を対応させることができない。(c) そこで，右上から左下に向かうように，1 から順に数字を書いていくと，（無限の）表全体を覆うことができる。つまり，一つの正整数 $i = 1, 2, \ldots$ で全ての二つの正整数の組 $(n_{\mathrm{x}}, n_{\mathrm{y}})$ を表現できる。同様のやり方で，三つの正整数の組 $(n_{\mathrm{x}}, n_{\mathrm{y}}, n_{\mathrm{z}})$ や $3N$ 個の正整数の組 $(n_\alpha^{(j)})_{\alpha=\mathrm{x,y,z};\ j=1,\ldots,N}$ も，たった一つの正整数 $i = 1, 2, \ldots$ と一対一に対応させることができる。

とする。外力が働かないだけでなく，粒子たちの間に何の相互作用もないと仮定するのだ[16]。もちろん，現実の分子の間には必ず相互作用が働くから，この仮定は非現実的である。「気体の場合は，分子間の相互作用の効果は小さいので，相互作用を無視してよい」というような説明をすることもあるが，効果が大きいか小さいかは，いろいろ考えて調べてみなくては分からないことだ。ともかく，出発点として，相互作用を無視した簡単なモデルを研究してみようという姿勢だと思ってほしい。そして，そのような理想的な扱いで，気体の性質の何がわかって何がわからないかを明確にしながら，少しずつ先に進んでいくことを考えるわけだ[17]。

16)　多数の粒子が互いに相互作用し合わない系を**理想気体** (ideal gas) と呼ぶ。ただし，一般に理想気体というときは，（相互作用以外の）外力が働いてもかまわない。自由粒子の集まりは必ず理想気体だが，逆は必ずしも真ではない。

17)　といっても，分子間の相互作用を完全に厳密に考慮した理論は今のところ不完全なのだが。

N 個の粒子は互いに区別できるとして，$j=1,2,\ldots,N$ という名前をつける。「区別できる」のは当たり前と思うかもしれないが，実は，量子論で同種粒子の系を扱う際には，異なった粒子に名前をつけて区別することは本質的に不可能なのだ。そういう意味で，この扱いはいささか近似的なものだ。正当な量子論での扱い，それによって見えるようになる新しい物理については，後に 10 章でじっくりと議論する。

粒子が互いに区別でき相互作用しないから，N 個の粒子を別個に扱うことができる。特にエネルギー固有状態を求める際には，各々の粒子のエネルギー固有状態を指定し，それらを並べてやればよい。

すぐ前に見たように，単一の粒子のエネルギー固有状態は，$(n_{\mathrm{x}},n_{\mathrm{y}},n_{\mathrm{z}})$ という三つの正整数の組で指定できる。ここでは，粒子 j の状態を $(n_{\mathrm{x}}^{(j)},n_{\mathrm{y}}^{(j)},n_{\mathrm{z}}^{(j)})$ という三つの正整数の組で指定しよう。全系のエネルギー固有状態は，$j=1,2,\ldots,N$ について，この組をずらりと並べた

$$(n_{\mathrm{x}}^{(1)},n_{\mathrm{y}}^{(1)},n_{\mathrm{z}}^{(1)},n_{\mathrm{x}}^{(2)},\ldots,n_{\mathrm{z}}^{(N-1)},n_{\mathrm{x}}^{(N)},n_{\mathrm{y}}^{(N)},n_{\mathrm{z}}^{(N)}) \tag{3.1.21}$$

という $3N$ 個の正整数の組で指定される。この組を，$(n_\alpha^{(j)})_{\alpha=\mathrm{x,y,z};\ j=1,\ldots,N}$ と略記する。ここで α は $\mathrm{x,y,z}$ という「値」をとる変数である。

このエネルギー固有状態での粒子 j のエネルギーは，(3.1.20) をそのまま使って，$E_0\{(n_{\mathrm{x}}^{(j)})^2+(n_{\mathrm{y}}^{(j)})^2+(n_{\mathrm{z}}^{(j)})^2\}$ と書ける。よって，全系のエネルギー固有値は，これらを足し合わせた

$$E_{(n_\alpha^{(j)})_{\alpha=\mathrm{x,y,z};\ j=1,\ldots,N}}=E_0\sum_{\alpha=\mathrm{x,y,z}}\sum_{j=1}^{N}(n_\alpha^{(j)})^2 \tag{3.1.22}$$

となる（定数 E_0 は (3.1.12) で定義した）。

念のため，以上の結果をまとめる。

- エネルギー固有状態は $(n_\alpha^{(j)})_{\alpha=\mathrm{x,y,z};\ j=1,\ldots,N}$ という $3N$ 個の正整数の組で指定され，
- 対応するエネルギー固有値は，

$$E_{(n_\alpha^{(j)})_{\alpha=\mathrm{x,y,z};\ j=1,\ldots,N}}=E_0\sum_{\alpha=\mathrm{x,y,z}}\sum_{j=1}^{N}(n_\alpha^{(j)})^2$$

と書ける。

3-2　状 態 数

この節では，状態数という，統計力学にとって本質的に重要な概念を定義し，その性質を調べる。3-2-1 節で定義と簡単な具体例を見て，3-2-2 節でマクロな系での状態数の一般的な性質を述べる。（狭い意味での）統計力学はまだ登場しない。あくまで量子力学の範囲内で「統計的な」量を定義するのだ。それでも，後半の結果は，マクロな系の普遍的な性質を知るという意味で，広い意味では統計力学に含まれると言ってよいだろう。

3-2-1　定義と基本的な例

外界から孤立した量子系がある。前節で見たように，この系のエネルギー固有状態をすべて列挙し，対応する固有エネルギーが求められたとしよう。このとき，この量子系の**状態数** (number of states) $\Omega(E)$ を，**エネルギーが E 以下であるエネルギー固有状態の総数**と定義する。

仮に，エネルギー固有状態が $i=1,2,\ldots$ と一つの数で指定されていて，対応するエネルギー固有値に $E_i \le E_{i+1}$ を満たすよう番号がつけられているとする。定義から明らかなように，状態数は，

$$\Omega(E) = \begin{cases} 0, & E < E_1 \\ 1, & E_1 \le E < E_2 \\ 2, & E_2 \le E < E_3 \\ 3, & E_3 \le E < E_4 \\ \vdots & \end{cases} \tag{3.2.1}$$

のように，階段的に一つずつ[18)]増えていく関数である。

しかし前節で注意したように，一般に，ある程度の大きさをもった系では，エネルギー固有値の間の間隔はきわめて細かい。そのためマクロなエネルギースケールで見たとき，状態数 $\Omega(E)$ は，階段的に増加するというよりは，なめらかに増加する関数のように見えてくる。これについては，すぐ先の例の計算を見ると納得がいくだろう（たとえば，図 3.3 を見よ）。

---

18)　もしエネルギー固有値に縮退があれば，一つずつではなく，縮退の分だけまとめて増える。

例 3-2-1.a [一次元の自由粒子一つの系] 手始めに，57 ページの例 3-1-2.a の，長さ L の区間に閉じ込められた一つの粒子の状態数を調べてみよう。この例は簡単だ。

エネルギー固有値の表式 (3.1.11) と状態数の定義から，

$$\Omega(E) = (E_n \leq E \text{ を満たす正整数 } n \text{ の総数})$$
$$= (n^2 \leq E/E_0 \text{ を満たす正整数 } n \text{ の総数}) \tag{3.2.2}$$

である。不等式を $n \leq \sqrt{E/E_0}$ と書きかえれば，ただちに $\Omega(E) = (\sqrt{E/E_0}$ を越えない最大の整数) であることがわかる。よって，

$$\sqrt{\frac{E}{E_0}} - 1 \leq \Omega(E) \leq \sqrt{\frac{E}{E_0}} \tag{3.2.3}$$

という不等式が成立する。もし $E \gg E_0$ ならば，左辺の -1 は（$\sqrt{E/E_0}$ に比べて）無視できるので，

$$\Omega(E) \simeq \sqrt{\frac{E}{E_0}} = \frac{\sqrt{2m}}{\pi\hbar} L \sqrt{E} \tag{3.2.4}$$

となる。計算は自明だが，状態数が E のなめらかな関数で書けることがわかった。また，状態数 $\Omega(E)$ が系の大きさ（長さ）L に比例していることにも注意しよう。

例 3-2-1.b [三次元の自由粒子一つの系] 次に，61 ページの例 3-1-2.b で扱った一辺 L の立方体に閉じこめられた一つの粒子の系を見よう。

この系では，エネルギー固有状態は $(n_\mathrm{x}, n_\mathrm{y}, n_\mathrm{z})$ という三つの正整数の組で指定され，対応するエネルギー固有値は (3.1.20) のように，$E_{(n_\mathrm{x},n_\mathrm{y},n_\mathrm{z})} = E_0\{(n_\mathrm{x})^2 + (n_\mathrm{y})^2 + (n_\mathrm{z})^2\}$ で与えられる。そこで，状態数の定義に従えば，

$$\Omega(E) = (E_{(n_\mathrm{x},n_\mathrm{y},n_\mathrm{z})} \leq E \text{ を満たす正整数の組 } (n_\mathrm{x}, n_\mathrm{y}, n_\mathrm{z}) \text{ の総数})$$
$$= \Big((n_\mathrm{x})^2 + (n_\mathrm{y})^2 + (n_\mathrm{z})^2 \leq \frac{E}{E_0} \text{ を満たす}$$
$$\text{正整数の組 } (n_\mathrm{x}, n_\mathrm{y}, n_\mathrm{z}) \text{ の総数}\Big) \tag{3.2.5}$$

となる。E/E_0 が小さいときは，この条件を満たす $(n_\mathrm{x}, n_\mathrm{y}, n_\mathrm{z})$ の個数を地道に数えれば，（原理的には）状態数 $\Omega(E)$ を求めることができる。図 3.3 の左側のグラフを見よ。

ここで，二つ目に出てきた条件を

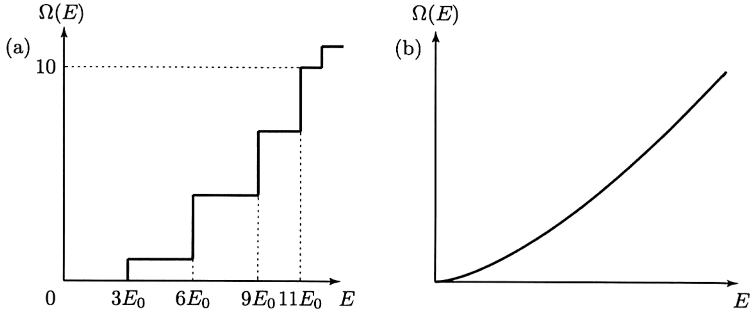


図 3.3 三次元の自由粒子の状態数 $\Omega(E)$ のグラフ。(a) E_0 程度のスケールでの様子を描いたもの。最低のエネルギーは $(n_\mathrm{x}, n_\mathrm{y}, n_\mathrm{z}) = (1,1,1)$ のときの $3E_0$ だから，ここで $\Omega(E)$ は 0 から 1 に跳び上がる。次は，$(n_\mathrm{x}, n_\mathrm{y}, n_\mathrm{z}) = (2,1,1), (1,2,1), (1,1,2)$ のときの $6E_0$ で 4 に跳ぶ。このように，細かく見れば $\Omega(E)$ は階段的に増加する。(b) しかし，$E \gg E_0$ のスケールで見れば，(3.2.8) のように，$\Omega(E) \propto E^{3/2}$ となり，なめらかなグラフが得られる。

$$\sqrt{(n_\mathrm{x})^2 + (n_\mathrm{y})^2 + (n_\mathrm{z})^2} \le \sqrt{\frac{E}{E_0}} \tag{3.2.6}$$

と書きかえよう。これは，「三次元のデカルト座標で $(n_\mathrm{x}, n_\mathrm{y}, n_\mathrm{z})$ と表される点と原点との距離が $\sqrt{E/E_0}$ 以下である」という幾何的な関係と読むことができる。つまり，半径 $\sqrt{E/E_0}$ の球の内側に入っている正整数の格子点 $(n_\mathrm{x}, n_\mathrm{y}, n_\mathrm{z})$ の総数を求める問題を考えればよいのだ。

三次元の状況は絵に描けないので，図 3.4 に，対応する二次元の問題の扱い方を示した。ここで示したように，二次元では，求めたい点の総数は，半径 $\sqrt{E/E_0}$ の円の面積の四分の一よりも小さく，半径 $\sqrt{E/E_0} - \sqrt{2}$ の円の面積の四分の一よりも大きいことがわかる。

同様にして，三次元の問題も体積の評価に持ち込むことができる。今度は，条件 (3.2.6) を満たす正整数の格子点 $(n_\mathrm{x}, n_\mathrm{y}, n_\mathrm{z})$ の各々に一辺が 1 の立方体を対応させる[19)]。これら立方体をすべて合わせて作った立体の体積が，求める $\Omega(E)$ である。二次元の場合と同様，この立体は，半径 $\sqrt{E/E_0}$ の球の中にすっぽりと含まれている。逆に，半径 $\sqrt{E/E_0} - \sqrt{3}$ の球のう

19） 二次元と同様，立方体の中で三つの座標の値がもっとも大きい頂点が $(n_\mathrm{x}, n_\mathrm{y}, n_\mathrm{z})$ になるように対応させる。

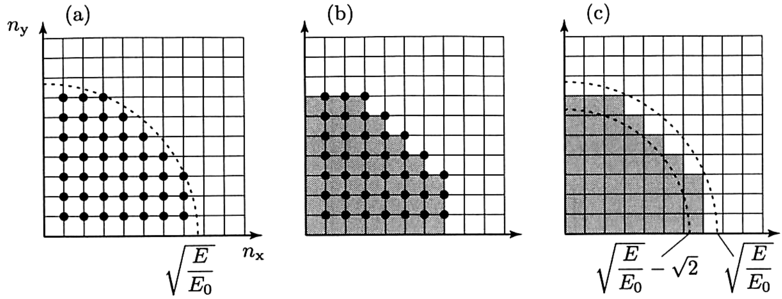


図 3.4 二次元の場合の状態数の評価の方法。三次元や，より高次元の場合にも，同じ思想が使える。(a) グラフの線の交点が (n_x, n_y) 平面での正整数格子点に対応する。特に $\sqrt{(n_x)^2 + (n_y)^2} \le \sqrt{E/E_0}$ を満たす正整数格子点を黒丸で描いた。これら黒丸の総数を数えたい。(b) 各々の黒丸に，黒丸を右上の頂点とするような一辺が 1 の正方形を対応させ，灰色に塗った。各々の正方形の面積は 1 だから，求める黒丸の総数は，灰色の部分の面積そのものである。(c) 灰色の部分は，原点を中心にした半径 $\sqrt{E/E_0}$ の円の内側に入っている。逆に，半径 $\sqrt{E/E_0} - \sqrt{2}$ の円（のうちの第一象限に入る部分）は，灰色の部分に完全に含まれている（$\sqrt{2}$ は正方形の対角線の長さ。斜めのところでもちゃんと円が含まれるためには，外側の半径 $\sqrt{E/E_0}$ から（1 ではなく）$\sqrt{2}$ を引かなくてはいけない)。この事実を使えば，求めたい総数の上界と下界が得られる。計算してみよう（問 3.1)。

ち第一象限に入っている部分は，この立体の中にすっぽりと含まれている。ここで $\sqrt{3}$ は立方体のもっとも長い対角線の長さである。三次元には全部で八つの象限があること，半径 R の球の体積は $(4\pi/3)R^3$ であることを思い出せば，

$$\frac{1}{8} \times \frac{4\pi}{3} \left(\sqrt{\frac{E}{E_0}} - \sqrt{3} \right)^3 \le \Omega(E) \le \frac{1}{8} \times \frac{4\pi}{3} \left(\sqrt{\frac{E}{E_0}} \right)^3 \qquad (3.2.7)$$

という不等式が得られる。三乗を展開すればわかるように，最左辺と最右辺の差は E/E_0 のオーダーである。これは小さな量ではないが，$E/E_0 \gg 1$ であれば，主要な項である $(E/E_0)^{3/2}$ に比べればはるかに小さい。そういう意味で，$\Omega(E)$ は，(3.2.7) の最右辺にほぼ等しい。定数 E_0 の定義 (3.1.12) を代入すれば，

$$\Omega(E) \simeq \frac{\pi}{6}\left(\frac{2mL^2E}{\pi^2\hbar^2}\right)^{3/2} = \frac{(2m)^{3/2}}{6\pi^2\hbar^3}\,V\,E^{3/2} \tag{3.2.8}$$

という状態数の表式が得られる。たしかに，マクロなスケールでは $\Omega(E)$ はなめらかな関数とみなせる。図 3.3 の右側のグラフを見よ。ここでも，状態数 $\Omega(E)$ は系の体積 $V = L^3$ に比例している。

例 3-2-1.c ［三次元の自由粒子 N 個の系］ 62 ページの例 3-1-2.c で扱った N 個の自由粒子の問題に移ろう。これは，単なる例題ではなく，大自由度の系の状態数のふるまいの本質を知るための鍵となる重要な問題だ。以下では，N はアヴォガドロ定数オーダーの非常に大きな数とし，系の体積 V も大きいとしよう。

エネルギー固有状態が $3N$ 個の正整数の組 $(n_\alpha^{(j)})_{\alpha=\mathrm{x,y,z};\ j=1,\ldots,N}$ で指定され，対応するエネルギー固有値が (3.1.22) であることを使えば，(3.2.5) と同様にして状態数を

$$\begin{aligned}\Omega(E) &= \frac{1}{N!}\Big(E_{(n_\alpha^{(j)})_{\alpha=\mathrm{x,y,z};\ j=1,\ldots,N}} \le E \text{ を満たす}\\ &\qquad\qquad \text{正整数の組 } (n_\alpha^{(j)})_{\alpha=\mathrm{x,y,z};\ j=1,\ldots,N} \text{ の総数}\Big)\\ &= \frac{1}{N!}\left(\sum_{\alpha=\mathrm{x,y,z}}\sum_{j=1}^{N}(n_\alpha^{(j)})^2 \le \frac{E}{E_0}\text{ を満たす}\right.\\ &\qquad\qquad \left.\text{正整数の組 } (n_\alpha^{(j)})_{\alpha=\mathrm{x,y,z};\ j=1,\ldots,N} \text{ の総数}\right)\end{aligned} \tag{3.2.9}$$

と表すことができる。ただし，ここでは素直に数えた状態の個数を $N!$ で割った表式を書いた。これについては，（もちろん）説明が必要だ。

前節でエネルギー固有状態とエネルギー固有値を求めたとき，N 個の粒子を区別して計算を進めた。しかし，粒子が分子であり，われわれが系をマクロな視点から観測しているなら，（たとえ区別が可能だとしても）粒子を一つ一つ区別することにさしたる意味はない。「粒子 1 が状態 $(n_\mathrm{x}, n_\mathrm{y}, n_\mathrm{z})$ をとり，粒子 2 が $(n'_\mathrm{x}, n'_\mathrm{y}, n'_\mathrm{z})$ をとる」状況と「粒子 1 が $(n'_\mathrm{x}, n'_\mathrm{y}, n'_\mathrm{z})$ をとり，粒子 2 が $(n_\mathrm{x}, n_\mathrm{y}, n_\mathrm{z})$ をとる」状況を区別しなくてもよいと考えられる。そこで，状態の総数を数え上げる際には，粒子に名前をつけて区別することを放棄しよう。そうすると，N 個の粒子の名前を入れ替えるやり方の総数である $N!$ で状態の数を割る必要がある[20)]。これは，**単に状態の数**

20） **進んだ注：** 厳密に言うと，N 個の粒子のうちのいくつかが等しい状態をとるときには，入れ替え方の総数は $N!$ ではない。しかし，密度が極端に高く温度が極端に低くないか

え方のルールの変更で，これによって物理が本質的に変化することはない。ただ，このように数えておくと，後々便利なことがわかっているので，先走ってこの段階でこの数え方を導入したのである[21)]。このような数え方のルールについては，いわゆるギブスのパラドックスとの関連で，5-2-2 節で詳しく議論する。

それでは，状態数 (3.2.9) を評価する作業に移ろう。エネルギー固有状態を指定する $(n_\alpha^{(j)})_{\alpha=\mathrm{x,y,z};\ j=1,\ldots,N}$ は $3N$ 個の数の集まりだから，$3N$ 次元空間の座標を表しているとみなすことができる。(3.2.9) の最右辺の括弧の中に現れた条件を，

$$\sqrt{\sum_{\alpha=\mathrm{x,y,z}}\sum_{j=1}^{N}(n_\alpha^{(j)})^2} \le \sqrt{\frac{E}{E_0}} \tag{3.2.10}$$

と書き直せば，これは，$3N$ 次元空間の点 $(n_\alpha^{(j)})_{\alpha=\mathrm{x,y,z};\ j=1,\ldots,N}$ が半径 $\sqrt{E/E_0}$ の（$3N$ 次元）球の内側に入るという条件と解釈できる。次元は $3N$ といささか大きいが，これまでと同様の精神で状態数が評価できそうだ。つまり，半径 $\sqrt{E/E_0}$ の $3N$ 次元球の「第一象限」の体積を求めてそれを $N!$ で割れば，状態数 $\Omega(E)$ が得られる。不等式による精密な評価は後回しにして，まず大ざっぱな評価を作ろう。

任意の正整数 ν と実数 R について，$V_\nu(R)$ を半径 R の ν 次元球の「体積」とする。付録 A-3 で一般の ν についての $V_\nu(R)$ を求めるが（(A.3.2) を参照)，特に ν が偶数のときは表式が簡単になり，

$$V_\nu(R) = \frac{\pi^{\nu/2}}{(\nu/2)!}\,R^\nu \tag{3.2.11}$$

となる。この記号を使えば，状態数 $\Omega(E)$ は，おおよそ

$$\Omega(E) \sim \frac{1}{N!}\,\frac{1}{2^{3N}}\,V_{3N}\left(\sqrt{\frac{E}{E_0}}\right) \tag{3.2.12}$$

と評価できる。ただし，$3N$ 次元には「象限」が 2^{3N} 個あるから，球の「体積」を 2^{3N} で割っておいた（ここで左辺と右辺が $\sim$ で結ばれているのは，脚注 24)で述べるように，これがかなり粗い評価であることを表す)。粒

ぎり，これは全く問題にならない。詳しくは同種粒子を本格的に取り扱う 10 章を見よ。

21） もちろん，「量子系では同種粒子は区別できないので，ここでも N 個の粒子を互いに区別しない」という言い方をすることもできる。ただし，そういう高度の知識をもってこなくても，「便利な数え方」と言っておけば十分だ。

子数 N は偶数だとして ν 次元球の「体積」の公式 (3.2.11) と E_0 の定義 (3.1.12) を使えば[22)]，状態数を

$$\begin{aligned}\Omega(E) &\sim \frac{1}{N!}\,\frac{1}{2^{3N}}\,\frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!}\left(\frac{E}{E_0}\right)^{3N/2}\\ &= \frac{1}{N!}\,\frac{1}{(3N/2)!}\left\{\left(\frac{m}{2\pi}\right)^{3/2}\frac{1}{\hbar^3}\right\}^N E^{3N/2}\,V^N\\ &= \frac{1}{N!}\,\frac{1}{(3N/2)!}\,\tilde{\alpha}^N\,E^{3N/2}\,V^N \end{aligned} \tag{3.2.13}$$

と評価できる。式を簡単にするため，$\tilde{\alpha}=\{m/(2\pi)\}^{3/2}\,\hbar^{-3}$ という定数を使った。

状態数の表式 (3.2.13) をより見通しのよい形に直すため，$n \gg 1$ のときに成り立つスターリングの公式（付録 A-2 を参照）

$$n! \sim \left(\frac{n}{e}\right)^n \tag{3.2.14}$$

を用いる[23)]。$N \gg 1$ を仮定して，(3.2.13) にスターリングの公式を代入すれば，

$$\Omega(E) \sim \left(\frac{e}{N}\right)^N \left(\frac{e}{3N/2}\right)^{3N/2} \tilde{\alpha}^N\,E^{3N/2}\,V^N = \alpha^N \left(\frac{E}{V}\right)^{3N/2} \left(\frac{V}{N}\right)^{5N/2} \tag{3.2.15}$$

と整理できる。ここで，$\alpha = e^{5/2}\,(2/3)^{3/2}\,\tilde{\alpha}$ により定数を定義し直した。対数をとると，

$$\log\Omega(E) \simeq N\,\log\left[\alpha\left(\frac{E}{V}\right)^{3/2}\left(\frac{V}{N}\right)^{5/2}\right] = V\,\{\rho\,\log(\alpha\,\epsilon^{3/2}\,\rho^{-5/2})\} \tag{3.2.16}$$

のように体積 V をくくり出すことができる。ここで，

$$\epsilon := \frac{E}{V}, \qquad \rho := \frac{N}{V} \tag{3.2.17}$$

は，エネルギー密度と（個数）密度である。大きな系を考える際には，密度 ϵ, ρ を一定に保って，V や N を大きくすると考えるのが物理的だ。(3.2.16) と同じことだが，

$$\frac{1}{V}\log\Omega(E) \simeq \rho\,\log(\alpha\,\epsilon^{3/2}\,\rho^{-5/2}) \tag{3.2.18}$$

22）もちろん，N が奇数の場合も同様の計算ができて，ほぼ同じ結果が出る。
23）これはかなりラフな評価だが，以下の状態数の評価にはこの程度でちょうどよい。

と書くと見通しがよい（この評価は比較的正確なので $\simeq$ を用いている)。つまり，**状態数の対数を体積で割ったものは，密度だけで表されるきれいな関数になる**。これはマクロな系の状態数の重要な性質である。この関係を

$$\Omega(E) \sim \exp[V\rho\log(\alpha\,\epsilon^{3/2}\,\rho^{-5/2})] = \exp[V\,\sigma(\epsilon,\rho)] \tag{3.2.19}$$

とも書こう[24)]。もちろん，

$$\sigma(\epsilon,\rho) = \rho\log(\alpha\,\epsilon^{3/2}\,\rho^{-5/2}) \tag{3.2.20}$$

とした。実は，この量が熱力学的なエントロピーの定数倍であることが，いずれわかる (9-2-2 節を見よ)。

より厳密な導出

以上の議論はいささか大ざっぱだったので，これまでのように不等式を使って (3.2.19) を真面目に導いておこう。これは，予想するよりも面倒だ[25)]。

図 3.4 に示した戦略をそのまま拡張しよう。つまり，$3N$ 次元空間の中に半径 $\sqrt{E/E_0}$ の球と半径 $\sqrt{E/E_0}-\sqrt{3N}$ の球をとり，それらの「($3N$ 次元での）体積」を使って状態数を「挟み撃ち」にするのだ。すると，状態数 $\Omega(E)$ は

$$\frac{1}{N!}\,\frac{1}{2^{3N}}\,V_{3N}\left(\sqrt{\frac{E}{E_0}}-\sqrt{3N}\right) \le \Omega(E) \le \frac{1}{N!}\,\frac{1}{2^{3N}}\,V_{3N}\left(\sqrt{\frac{E}{E_0}}\right) \tag{3.2.21}$$

という不等式を満たすことがわかる。

不等式 (3.2.21) の下界（最左辺）と上界（最右辺）を見比べると，上界での $\sqrt{E/E_0}$ が，下界では $\sqrt{E/E_0}-\sqrt{3N}$ に置き換わっている。ここで，われわれは $E/N \gg E_0$，つまり，粒子一つあたりのエネルギー E/N がエネルギーの最小単位の E_0 よりもはるかに大きいという領域を考えることにしよう。すると，$E/E_0 \gg N$ だから，$\sqrt{E/E_0}-\sqrt{3N} \simeq \sqrt{E/E_0}$ が成り立つ。よって (3.2.21) の下界と上界はほとんど等しいと言える——と書いて話を進めても疑問に思う人はほとんどいないだろうが，実は，まじめ

24） 両辺がほぼ等しいと主張するのでなく，(3.2.18) のように両辺の対数をとって体積で割ったものがほぼ等しいという，かなり弱い関係なので $\simeq$ でなく $\sim$ を使っている。とは言っても，この「ほぼ等しい」の微妙な使い分けは，そういうところにこだわりたい一部の人だけが注意し，普通の読者は気にとめなくてよいと思う。

25） この部分をとばして次に節に進んでもよい。

に考えるとそうでもないのだ。「体積」を求めるときに半径を $3N$ 乗するが，N がきわめて大きいために，この際にわずかな差が増幅してしまう。(3.2.21) の下界と上界の差は決して小さくないのだ。

それでも，上で求めた $\Omega(E)$ の表式 (3.2.19) は正しいのだが，それを見るためには，もう少し評価を行なう必要がある。便利のため，(3.2.21) の最左辺を $\Omega_-(E)$，最右辺を $\Omega_+(E)$ と書く。

上での $\Omega(E)$ についての (3.2.12) 以降の計算は，そのまま $\Omega_+(E)$ についての計算とみることができる。よって，(3.2.18) を単に書き直せば，

$$\frac{1}{V}\log\Omega_+(E) \simeq \rho\,\log(\alpha\,\epsilon^{3/2}\,\rho^{-5/2}) \tag{3.2.22}$$

が成り立つ。

下界 $\Omega_-(E)$ についても同じ書き換えをしてみる。もちろん，上界の中の $\sqrt{E/E_0}$ の部分を $\sqrt{E/E_0}-\sqrt{3N}$ に置き換えてずっと同じ計算をすればよいわけだ。これは，$\sqrt{\epsilon}$ を $\sqrt{\epsilon}-\sqrt{3\rho E_0}$ に置き換えることだから，最終的な (3.2.22) の形に整理すれば，

$$\frac{1}{V}\log\Omega_-(E) \simeq \rho\,\log(\alpha\,(\sqrt{\epsilon}-\sqrt{3\rho E_0})^3\,\rho^{-5/2}) \simeq \rho\,\log(\alpha\,\epsilon^{3/2}\,\rho^{-5/2}) \tag{3.2.23}$$

となる。最後は，$\epsilon \gg \rho E_0$（これは，すでに述べた $E/N \gg E_0$ と同じこと）を使った[26)]。つまり，$\Omega_+(E)$ と $\Omega_-(E)$ の差は決して小さくないが，それぞれの対数をとり体積で割ったものは，ほぼ等しいのである。こうして，(3.2.18), (3.2.19) の評価が正当化される。

3-2-2 マクロな系の状態数

一般のマクロな系での状態数

前節の 69 ページの例 3-2-1.c では，状態数 (3.2.19) が（大ざっぱには）$\exp[V\,\sigma(\epsilon,\rho)]$ という形に書けることを見た。ここでの関数 $\sigma(\epsilon,\rho)$ の具体形 (3.2.20) は相互作用のない系に特有のものだが，$\Omega(E) \sim \exp[V\,\sigma(\epsilon,\rho)]$ と書けるという事実は，一般的なマクロな系に共通の普遍的な性質である。この事実を，相互作用し合う粒子の系についての厳密な結果として正確に述べておこう。

---

26) 単に $\epsilon \gg \rho E_0$ というだけでなく，$E_0 \propto L^{-2}$ だから，ρ, ϵ を一定にして $V \nearrow \infty$（つまり $L \nearrow \infty$）とすると $\rho E_0/\epsilon \to 0$ となる。

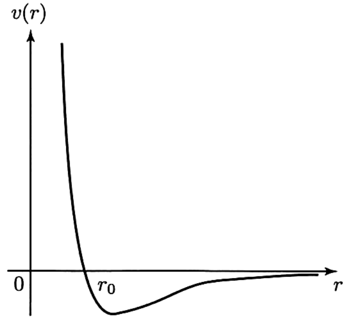


図 3.5 典型的な二粒子間のポテンシャル。短距離では強い斥力が働き，長距離では弱い引力が働く。このようなポテンシャルの系については，(3.2.29) の極限の存在が厳密に示されている。

やはり一辺が L の立方体（体積 $V = L^3$）の中に N 個の質量 m の粒子がある量子系を考える。ただし，もはや理想気体ではなく，粒子の間にはポテンシャル $v(r)$ で記述される等方的な二体力が働くとする。$v(r)$ はかなり自由にとれるが，図 3.5 のように，近距離では強い斥力を，遠距離では弱い引力を表すようなポテンシャルを念頭に置けばいいだろう。単原子分子からなる純物質のかなり現実的なモデルだ。再び粒子に $j = 1, 2, \ldots, N$ と名前をつけ，粒子 j の位置を $\boldsymbol{r}_j$，運動量を $\boldsymbol{p}_j$ と書けば，古典力学的なエネルギーは，

$$E = \sum_{j=1}^{N} \frac{|\boldsymbol{p}_j|^2}{2m} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i>j)}}^{N} v(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|) \tag{3.2.24}$$

となる。

シュレディンガー表現での量子力学に移行するには，(3.1.14) のように運動量を微分演算子で置き換えればよい。粒子 j の座標を $\boldsymbol{r}_j = (x_j, y_j, z_j)$ と成分表示し，対応するラプラシアンを $\triangle_j := (\partial^2/\partial x_j{}^2) + (\partial^2/\partial y_j{}^2) + (\partial^2/\partial z_j{}^2)$ とする。エネルギー固有値 E とエネルギー固有状態 φ を決めるシュレディンガー方程式は，

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{j=1}^{N}\triangle_j + \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i>j)}}^{N} v(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|)\right\}\varphi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_N) = E\,\varphi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_N) \tag{3.2.25}$$

となる。ここで，波動関数 $\varphi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_N)$ は $3N$ 個の座標変数の関数で

あることに注意。このシュレディンガー方程式を解き，エネルギー固有値 $E_1, E_2, \ldots$ を求め，そこから状態数 $\Omega_{V,N}(E)$ が得られたとする（ここでも，素直に数えた状態数を $N!$ で割っておく）。一般の相互作用のある三次元系でこのような計算を正確に実行するのは不可能なのだが，それでも，$\Omega_{V,N}(E)$ のふるまいについて完全に厳密な結果が得られている。

厳密な結果を示すために，ポテンシャル $v(r)$ について次の二つの（ゆるい）条件を課そう。これらは，図 3.5 の例を含む多くの現実的なモデルで満たされている。

i) **長距離でのふるまい**：ある定数 $r_0 > 0$ があり，任意の $r \geq r_0$ について

$$v(r) \leq 0 \tag{3.2.26}$$

が成り立つ。

ii) **安定性**：ある定数 $b > 0$ があり，任意の粒子数 N と任意の粒子の位置 $\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N$ について，

$$\sum_{\substack{i,j=1 \\ (i>j)}}^{N} v(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|) \geq -b\,N \tag{3.2.27}$$

が成り立つ[27]。

このとき，状態数 $\Omega_{V,N}(E)$ について，以下の結果が厳密に示されている（証明は付録 C-2 で述べる）。この結果は，本章で扱っている粒子が互いに区別できる量子系だけでなく，10 章で導入するボゾンあるいはフェルミオンの系についても成立する[28]。

> **定理 3.1 (マクロな系の基底エネルギーと状態数のふるまい)** ポテンシャル $v(r)$ が上の条件 i), ii) を満たすとせよ。
>
> 体積 V，粒子数 N の系の基底エネルギーを $E_{\mathrm{GS}}(V,N)$ とする。任意の $\rho > 0$ について，$\rho = N/V$ を一定に保って体積を大きくしたときの基底エネルギー密度の極限
>
> $$\epsilon_0(\rho) = \lim_{V \nearrow \infty} \frac{E_{\mathrm{GS}}(V,N)}{V} \tag{3.2.28}$$

27) 安定性 (3.2.27) は，無数の粒子が強い引力で凝集してエネルギーが極端に下がってしまうといった病的な状況を排除するための条件である。

28) ボゾンやフェルミオンの系では，粒子が区別できないことは定義に織り込まれている。状態数を求める際に $N!$ の因子は不要で，単にエネルギー固有状態を数え上げればよい。

が存在する（ただし，$\epsilon_0(\rho) = \infty$ の可能性もある）。

$\epsilon_0(\rho) < \infty$ とする。任意の $\rho > 0$ と $\epsilon > \epsilon_0(\rho)$ について，密度 $\rho = N/V$ とエネルギー密度 $\epsilon = E/V$ を一定に保って体積を大きくしたときの極限

$$\sigma(\epsilon, \rho) := \lim_{V \nearrow \infty} \frac{1}{V} \log \Omega_{V,N}(E) \tag{3.2.29}$$

が存在する。関数 $\sigma(\epsilon, \rho)$ は，ϵ の増加関数であり，また二つの変数 ρ, ϵ について上に凸である（凸関数については，付録 B-1 を参照）。

もちろん，一般的な状況で $\epsilon_0(\rho)$ や $\sigma(\epsilon, \rho)$ を具体的に計算することはできない。それでも，数学的な議論により，極限の存在は保証されているのだ。これは，今後，統計力学を進めていくうえで不可欠の，きわめて心強い事実である。この場合にも，(3.2.29) の関係を

$$\Omega_{V,N}(E) \sim \exp[V\,\sigma(\epsilon, \rho)] \tag{3.2.30}$$

と書くことにする。

大きな系の状態数が (3.2.30) のように書けるというのは，相互作用のない系や，上で見た単原子分子の系のみでなく，ほとんどすべてのマクロな系に共通する普遍的な性質だと信じられている。実際，上の定理の証明を拡張することで，粒子がより複雑に相互作用する系，複数の種類の粒子からなる系，スピン系，格子振動の系など，様々なマクロな系で同様の結果を示すことができる。さらに，統計力学の一般論を認めれば，状態数が (3.2.30) の形をしていないときには，その系はマクロに見たとき健全な熱力学的な系としてふるまわないことが言える（9-2-2 節の最後を見よ）。よって，いささか大胆ではあるが，**健全な熱力学系としてふるまうことが実験的に知れているような系であれば，状態数は** (3.2.30) **のように書ける**と考えることもできる。

極限の存在について

定理 3.1 が成り立つ仕組みについて，ごく大ざっぱな「物理的な」説明をしておこう。基底エネルギー密度の存在は物理的には自然なので，状態数のふるまいについてだけ議論する。きちんとした証明については付録 C-2 で解説する。

大きな体積 V_0 を固定する。体積 V_0 の立方体を m 個合わせることで，体

積 $V = m\,V_0$ のより大きな立方体を作る。体積 V の立方体の中に N 個の粒子が閉じ込められて相互作用している系を考える。

相互作用が短距離にしか及ばないなら，体積 V の系は，互いにほぼ独立な m 個の（体積 V_0 の）系が集まったものとみなすことができる。そうすると，状態数について

$$\Omega_{V,N}(E) \sim \int dE_1 \cdots dE_m\, \delta\Big(E - \sum_{j=1}^{m} E_j\Big) \sum_{\substack{N_1,\dots,N_m \\ (\sum_{j=1}^{m} N_j = N)}} \prod_{j=1}^{m} \Omega_{V_0,N_j}(E_j) \tag{3.2.31}$$

が成り立つだろう。ここで，右辺では，全エネルギー E と全粒子数 N を m 個の部分に分けるやり方すべてについて足し上げている。

今，各々の $\Omega_{V_0,N_j}(E_j)$ が N_j と E_j の激しい増加関数のはずなので，右辺の状態数の積 $\prod_{j=1}^{m} \Omega_{V_0,N_j}(E_j)$ はエネルギーと粒子を完全に平等に分けたときに最大になる。大ざっぱには，この最大値が右辺のよい近似を与えると期待されるので，

$$\Omega_{V,N}(E) \sim \{\Omega_{V_0,N_0}(E_0)\}^m \tag{3.2.32}$$

としてよいだろう。ただし，$N_0 = N/m$, $E_0 = E/m$ である。この式の両辺の対数をとって V で割れば，

$$\frac{1}{V}\log\Omega_{V,N}(E) \simeq \frac{1}{m\,V_0}\log\{\Omega_{V_0,N_0}(E_0)\}^m = \frac{1}{V_0}\log\Omega_{V_0,N_0}(E_0) \tag{3.2.33}$$

となる。

ここで，任意の ϵ, ρ をとり，$E = \epsilon V$, $N = \rho V$ としよう。すると，$E_0 = \epsilon V_0$，$N_0 = \rho V_0$ である。V_0 は一貫して固定しているので，ϵ, ρ の関数 $\sigma(\epsilon,\rho)$ を，

$$\sigma(\epsilon,\rho) := \frac{1}{V_0}\log\Omega_{V_0,\rho V_0}(\epsilon V_0) \tag{3.2.34}$$

により定義できる。(3.2.33) の最右辺は $\sigma(\epsilon,\rho)$ そのもので，m によらないので，ただちに

$$\lim_{m\nearrow\infty}\frac{1}{V}\log\Omega_{V,\rho V}(\epsilon V) \simeq \sigma(\epsilon,\rho) \tag{3.2.35}$$

とできる。これで，極限 (3.2.29) の存在が言えた。同様の考えで $\sigma(\epsilon,\rho)$ の凸性も示すことができる（問題 3.5 を見よ）。

演習問題 3.

3.1 [二次元の自由粒子] 66 ページの例 3-2-1.b と同じように二次元の問題を定義し $\Omega(E)$ を求めよ。

3.2 [周期的境界条件を課した三次元の自由粒子] 66 ページの例 3-2-1.b と同じ三次元の自由粒子の問題で，周期的境界条件 $\varphi(x+L,y,z)=\varphi(x,y+L,z)=\varphi(x,y,z+L)=\varphi(x,y,z)$ を課し，エネルギー固有状態，固有値，状態数を求めよ。

3.3 [ν 次元「三角錐」の体積] $(x_1,\ldots,x_\nu)$ を ν 次元空間の直交座標とする。$i=1,\ldots,\nu$ について $x_i\geq 0$ かつ $\sum_{i=1}^{\nu} x_i \leq R$ で指定される ν 次元「三角錐」の体積 $C_\nu(R)$ を求めよ。

3.4 [調和振動子の集まりの状態数] 互いに独立な N 個の角振動数 ω の量子力学的調和振動子の集まりの状態数を求めよ。厳密な不等式ではなく大ざっぱな評価でよい。

3.5 [状態数の対数が凸関数であること] 77 ページの議論を進めて，$\sigma(\epsilon,\rho)$ が ϵ,ρ について上に凸であることを示せ（この問題はやや難しい。凸性の定義は付録 B-1 を見よ）。

3.6 [密度行列とフォンノイマンエントロピー] ν 次元の状態空間をもつ量子力学系を考える（この問題は量子力学と量子統計力学に慣れている読者向き）。規格化された状態 φ への射影演算子（正確には直交射影演算子）を $\hat{P}_\varphi$ と書く[29]。任意の（必ずしも直交しない）規格化された状態 $\varphi_1,\ldots,\varphi_n$（$n$ は任意）と $\sum_{i=1}^{n} p_i=1$ を満たす非負の $p_1,\ldots,p_n$ について**密度行列** (density matrix) あるいは**密度演算子** (density operator) を $\hat{\rho}=\sum_{i=1}^{n} p_i\hat{P}_{\varphi_i}$ と定義する。$\varphi_1,\ldots,\varphi_n$ という n 個の純粋状態が，それぞれ確率 $p_1,\ldots,p_n$ で（量子的に重ね合わされているのでなく）古典的に「混ざり合った」混合状態を表すのが $\hat{\rho}$ である。密度行列 $\hat{\rho}$ のフォンノイマン[30]エントロピーを $S_{\rm vN}[\hat{\rho}]:=-k\,{\rm Tr}[\hat{\rho}\log\hat{\rho}]$ と定義する[31]。

29） $\hat{P}_\varphi\varphi=\varphi$ および φ と直交する任意の ψ について $\hat{P}_\varphi\psi=0$ を満たす。ディラック記号では $\hat{P}_\varphi=|\varphi\rangle\langle\varphi|$ である。

30） John von Neumann (1903–1957) ハンガリーに生まれ，後にアメリカに渡った数学者・科学者。数学基礎論，量子力学の数学的基礎，ゲーム理論，現代的コンピューターの開発など，驚くほど多くの分野で突出した業績を残した。きわめて基礎的な研究から，工学，政治，軍事に関わる応用までをも手がけているのも特徴的。おそらく二十世紀中盤の科学界でもっとも重要な人物だろう。頭の回転が異常に速く，実は悪魔だと（半ば本気で）言われていたそうだ。

31） 演算子の対数は $\log(1-\hat{B})=-\sum_{m=1}^{\infty}\hat{B}^m/m$ で定義する。対角行列の対数は各々の対角成分の対数をとった対角行列になる。

(a) 一般に $\hat{\rho}$ がエルミートで非負であり[32]，$\mathrm{Tr}[\hat{\rho}]=1$ を満たすことを示せ。

(b) $\hat{A}$ を任意の演算子とする。$\mathrm{Tr}[\hat{\rho}\hat{A}]$ はどのような量か？

(c) $n \le \nu$ で $\varphi_1,\ldots,\varphi_n$ が正規直交系とする。$S_{\mathrm{vN}}[\hat{\rho}]$ はどのような量か？

(d) 任意のユニタリー変換 $\hat{U}$ について $S_{\mathrm{vN}}[\hat{U}^{-1}\hat{\rho}\hat{U}]=S_{\mathrm{vN}}[\hat{\rho}]$ であることを示せ。$\hat{\rho}$ の固有値を使って $S_{\mathrm{vN}}[\hat{\rho}]$ を表せ（(c) はこれの特殊な場合）。

$\nu=2$ とし，四つの状態 $\psi=(1,0)^{\mathrm{t}}$, $\eta=(0,1)^{\mathrm{t}}$, $\chi=(1/\sqrt{2},1/\sqrt{2})^{\mathrm{t}}$, $\xi=(1/\sqrt{2},-1/\sqrt{2})^{\mathrm{t}}$ をとる（記号 t は転置）。

(e) 密度行列

$$\hat{\rho}_1:=\{\hat{P}(\psi)+\hat{P}(\eta)\}/2,\quad \hat{\rho}_2:=\{\hat{P}(\chi)+\hat{P}(\xi)\}/2,\quad \hat{\rho}_3:=\{\hat{P}(\psi)+\hat{P}(\chi)\}/2$$

を行列表示せよ。

(f) $S_{\mathrm{vN}}[\hat{\rho}_1]$, $S_{\mathrm{vN}}[\hat{\rho}_3]$ を求めよ。

32） エルミート行列 $\hat{A}$ が非負（あるいは，半正定値）とは任意の φ について $\langle\varphi,\hat{A}\,\varphi\rangle\ge 0$ となること。たとえば [8] の 6.5.6 節を見よ。

4. 平衡統計力学の基礎

これは，本書の一つの要(かなめ)となる章である。平衡統計力学の本質に関わることをすべてこの章で述べ，もっとも役に立つカノニカル分布もこの章で導入する。遠回りを避け，視点とストーリーをできる限り簡潔に提示することを目指す。2 章で述べた「ゆらぎの小さな状況では，確率を使っても，決定的で定量的な予言ができる」という事実，3 章で見たマクロな系の状態数の特徴を踏まえて議論を進めるが，早く統計力学の核心に接したいという読者は，まずこの章から読み始めてもいいだろう。あるいは，基礎的な論点は後回しにして，ともかく「使える統計力学」に接したいという読者は，本章さえ読まず，次の 5 章から読み始めることもできる。様々な問題に応用した際の統計力学の圧倒的な威力を体験してから，本章に戻って，その成功の背景にある思想を学ぶのも悪くないだろう。

4-1 節ではマクロな系の平衡状態についての物理的な描像を明確にし，それをもとにして，確率モデルで平衡状態を記述するという戦略を一気に提示する。マクロな系の長い時間発展の末に実現される平衡状態を，力学の時間発展についての情報をいっさい用いずに完璧に特徴づけられるという事実は驚くべきである。4-2 節でもっとも実用的なカノニカル分布を導出し，4-3 節でカノニカル分布についてのいくつかの重要な性質を議論する。

4-1 平衡状態の本質

平衡統計力学の対象になる平衡状態の本質を議論し，確率モデルを使った記述という統計力学の戦略を提示する。4-1-1 節で平衡状態についてのマクロな経験事実を整理し，それをもとに，4-1-2 節で平衡状態のミクロな描像についてのもっとも本質的な主張を述べる。4-1-3 節で等重率の原理という基本戦略を提示し，4-1-4 節で具体的な確率モデルであるミクロカノ

ニカル分布を導入する。4-1-5 節で統計力学の基礎付けについていくつかの補足を述べ，最後に 4-1-6 節では誤解の多いエルゴード仮説について議論する。

4-1-1　平衡状態についてのマクロな経験事実

物理学は経験科学である。どのような問題を扱うときにも，可能な範囲で，様々なレベルでの経験事実を出発点にすべきである。統計力学の場合は，マクロな物理系についての豊富な実験事実・観察結果が，経験的な基盤になる。特に，きわめて普遍的でかつ定量的に厳密な熱力学の諸法則は，統計力学を構築するうえでの本質的な支柱である。簡単化しすぎることを恐れずに言い切れば，**マクロな熱力学の体系と整合するように，ミクロな（量子）力学の体系に確率分布を導入したのが，平衡統計力学**なのだ。

ここでは，熱力学的な経験事実の中から，統計力学の出発点にとって本質的な部分だけをまとめておこう。

簡単のため，単一の物質からなるマクロな系（水，水素ガス，鉄の塊，など）を考える[1)]。この系をマクロな視点から特徴づける物理量として，体積 V と分子数 N がある[2)]。さらに，**熱力学の第一法則** (the first law of thermodynamics) が教えるように，適切な工夫をすれば，マクロな手段だけを用いてエネルギー U を測定できる。エネルギーという以上は，(「(力)×(距離)」で決まる）力学的エネルギーと互換性のある保存量である。

このようなマクロな系を，外の世界と物質やエネルギーを全くやりとりしない状況に置いて十分に時間がたつと，**平衡状態** (equilibrium state) に落ち着く（これを，「緩和する」という）ことが経験的に知られている。平衡状態とは，マクロに観測可能な時間変化や（物質とエネルギーの）流れのない，「バランス」した状態である。平衡状態での物質の密度や圧力はかならずしも均一ではないが[3)]，温度はつねに全系で均一になる[4)]。さらに，

1）すでに述べたように，本書で「マクロな系」というときには，熱力学が成立する程度に大きな系を指すと考えてよい。

2）通常，熱力学では物質量は「モル数」n などで測る。ここでは，ミクロな見方に半分足をつっこんでいるので，気にせずに，分子数を使う。といっても，分子の数を一個，二個の精度で正確に数えようなどと思っているわけではない。普通に質量を測って，それを分子数に換算すれば十分だ。

3）重力などの外力がかかった状況での平衡状態では，当然，密度と圧力の不均一が生じる。外力の効果が無視できる平衡状態では，圧力は一定になる。それでも，同じ圧力・温度で異なった相（たとえば，液相と気相）が許される相共存があれば，密度は不均一になる。

4）温度の均一性は，熱力学の変分原理（9-1-1 節，特に 311 ページ近辺の議論を見よ）か

上に現れた**エネルギー U，体積 V，分子数 N という，たった三つの量を指定すれば，（単一の物質からなる系の）平衡状態のマクロな性質が完全に決定されてしまう**ことが経験的に知られている。

同じ U, V, N をもつ非平衡状態には，たとえマクロに見ても，実に様々なものがある。密度が偏っている状態，温度が偏っている状態，激しい流れのある状態，などなど，どのような非平衡状態から出発しても，十分に時間がたてば，全く同じ平衡状態に緩和してしまうというのだ（図 4.1)。平衡状態はきわめて強い普遍性をもっていると言える。熱力学では，この普遍性を利用して，平衡状態を (U, V, N) のように三つのパラメターの組で指定する。そして，平衡状態の性質を特徴づける熱力学関数（状態量）を定義し，また，外界からの操作による平衡状態のあいだの移り変わりを議論する。

以上は完全にマクロな視点からの議論だが，統計力学は，この同じ状況にミクロな視点からアプローチする。マクロには連続な物質の塊に見える物理系も，ミクロな視点からは，相互作用し合う無数の分子からなる量子

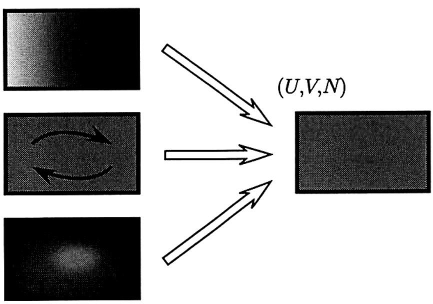


図 4.1 全系のエネルギーが U，体積が V，分子数が N という条件を満たす非平衡状態は，密度や温度が不均一なもの，流れがあるものなど，実に多彩である。しかし，系を孤立させて十分に長い時間がたてば，それらは全てただ一つの（マクロな）平衡状態 (U, V, N) へと落ち着く（緩和する）ことが知られている。これは，マクロな系の平衡状態の普遍性についての驚くべき経験事実である。

ら導かれる根本的な性質である。どのような複雑な構造をもった系であろうと，（熱）エネルギーのやりとりが許されれば，（一般相対性理論による微弱な効果を除けば）平衡状態での温度は均一になる。

系として捉えられるはずだ。本書では，このような系を（正確には，このように記述したマクロな系を）**マクロな量子系**と呼ぶ。

マクロな平衡状態 (U, V, N) が，ミクロにはどのように捉えられるのかを考えるため，体積 V，粒子数 N の量子系をとる。マクロに見てエネルギーが U だということから，エネルギー固有値が U にほぼ等しいエネルギー固有状態に注目すべきだろう[5]。しかし，マクロな量子系の状態数についての 3-2 節の考察からわかるように，エネルギー固有値が U にほぼ等しい固有状態に限っても，膨大な数のエネルギー固有状態があるはずだ。これらが，ただ一つの普遍的な平衡状態 (U, V, N) とどのように関わるのかは，明らかではない。

さらに，本書では議論しなかったが，量子系の時間発展を定める時間依存のシュレディンガー方程式は，時間の向きを反転しても，形が変わらない[6]。つまり，ミクロな世界の力学には，特定の「時間の向き」が存在しないのだ。にもかかわらず，現実のマクロな系では，「非平衡状態は必ず平衡状態に緩和する」という意味での，明らかな「時間の向き」が存在する。ここには，一見すると，矛盾がある。ミクロな力学とマクロな世界での時間発展がどのように関わるのかも，また，大きな謎である。

こうして，マクロな系での平衡状態についての経験事実をミクロな立場から見たとき，主に次の二つの本質的な疑問が浮かび上がってくる。

1. マクロに見たときのただ一つの普遍的な平衡状態と，ミクロに見たときの膨大な数の状態は，どのように対応するのか？
2. マクロな世界には「時間の向き」がありマクロな系の状態は平衡状態に落ち着くという事実をどう解釈すればよいのか？

これらに何らかの解答を出さないかぎり，統計力学は進められない。

4-1-2 平衡状態のミクロな描像

前節に引き続き，体積 V，粒子数 N の量子系を考える。すでに強調したように，マクロに見たときにエネルギーが（ほぼ）U であるようなエネ

5）ここでは，熱力学的なエネルギーが，マクロな量子系の（量子力学の意味での）エネルギーと対応することを仮定している。もちろん，どちらのエネルギーも，たとえば力学的な仕事と互換性があり，また，適切な条件下では保存量としてふるまうものだから，両者を等しいとするのが考えうる唯一の対応付けである。

6）正確に言うと，状態（波動関数）の複素共役をとる必要があるが，これは物理的な変更ではない。

ルギー固有状態は無数にあるが，(U, V, N) で指定される熱力学的な平衡状態はただ一つである。だとすると，無数のエネルギー固有状態の中に，平衡状態に対応するたった一つの特別なエネルギー固有状態[7]といったものがあるのだろうか？　もしそうならば，そのような特別なエネルギー固有状態を選び出す，何らかのルールがあるはずだ。それは何か？　さらには，平衡状態への緩和が起きるのだから，任意の初期状態から出発して系が時間発展したとき，最終的にその特別なエネルギー固有状態に落ち着く必要がある。そのような時間発展が生じる機構は何か？　通常のシュレディンガー方程式でそのような機構を説明できるのか？

今日では，「平衡状態に対応する特別なエネルギー固有状態」という発想に基づいた，こういった推論は，完全に的外れであることがわかっている。この方向で考えを進めても，ひどく不自然でご都合主義なルールを数多く物理に持ち込むことにしかならず，いっこうに明晰な描像は得られないのだ。「正解」は，実は，これとはまさに正反対だ。「『特別なエネルギー固有状態』などない」という事実をこそ積極的に活用すべきなのである。

以下，（おそらくはボルツマンが最初に見いだした）平衡状態の描像を，現代的な言葉で述べよう。

われわれの出発点になるのは，「平衡状態 (U, V, N) は，どのように作り，いつ観測しても，同じ（マクロな）性質を示す」という経験事実である。この事実は，マクロな系が強い安定性をもっていることを示している。そこから，マクロな量子系のもつべき性質についての重要な示唆が得られるのだ。

話を進める前に，「許される量子状態」という概念を導入しておこう。われわれは，マクロに見たときに系のエネルギーが U である状況を扱いたい。その状況を再現できる（ミクロな）量子状態を「許される量子状態」と呼ぶことにする。これを具体的にどのように定義するかは一通りには決まらないが，ここでは以下のように定めよう。まず，U のまわりに（マクロに見れば無視できる程度の）小さな幅の範囲をとる。エネルギー固有値がこの範囲に入るようなエネルギー固有状態を全て列挙し，さらに，それらの重ね合わせで作られる状態も全て考える。これら全てを合わせたものを「許される量子状態」の集合とする。確かに，マクロに見れば，これらの状態

7）あるいは，複数のエネルギー固有状態の線形結合でつくった，ある一つの純粋状態でもよい。

のエネルギーは U に（ほぼ）等しい[8)]。

統計力学へのわれわれのアプローチの基盤になるのは，マクロな量子系の以下の性質である。

> **マクロな系の基本的な性質：**マクロな量子系では，ある平衡状態に対応する「許される量子状態」のほとんど全てが（マクロな物理量の測定値で比較するかぎり）ほとんど区別できない。

もちろん，これが成立するかどうかは，マクロな量子系についてのきわめて非自明な問題である。だが，この性質を作業仮説として認めれば，統計力学を構築し，平衡状態の普遍性や様々の性質をみごとに説明することができる。さらに，本章のこれから先（より詳しくは 9 章）で明らかになるように，75 ページの定理 3.1 に代表されるマクロな量子系のふるまいについての知見が，上の性質が成り立つことの強い裏付けを与えるのである。

上の性質を認めれば，数多くの「許される量子状態」のうちの大多数は（マクロに見れば）そっくりだということになる。これらの，そっくりな状態たちを「典型的な状態」と呼ぼう。もちろん，典型的な状態とは似ていない「変わり者」の状態もあるはずだが，それらは無数の許される量子状態の中の，例外的なごくごく一部の状態だということになる（図 4.2）。さて，このような系を観測すれば，（よほど特殊な事情がない限り）圧倒的多数である典型的な状態のふるまいが見られるはずだ。そのように安定して観測されるのは，まさしく平衡状態だから，次のように仮定するのが自然だ。

> **平衡状態についての基本的な仮定：**ある系での（熱力学でいうところの）平衡状態の様々な性質は，対応する「許される量子状態」の中の「典型的な状態」が共通にもっている性質に他ならない。

これが，われわれが統計力学を構築していく上でのもっとも根本的な，そして，基本的には唯一の仮定である。これを認めれば，平衡状態の普遍性

8）**進んだ注：**エネルギー以外にも力学的な保存量があり，それが平衡状態で確定値をとるなら，「許される量子状態」を定義する際に，この保存量の値を特定する必要がある。本書では，こういった扱いが必要になるような状況は取り上げない（実際問題として，別の保存量を考慮する必要があるのは，正確な回転対称性のある系で，全角運動量が 0 でない平衡状態が実現するときくらいである）。また，より進んだ話題だが，対称性の自発的な破れが生じる場合には，「許される量子状態」の意味を再吟味する必要がある（447 ページの脚注 35）を見よ）。

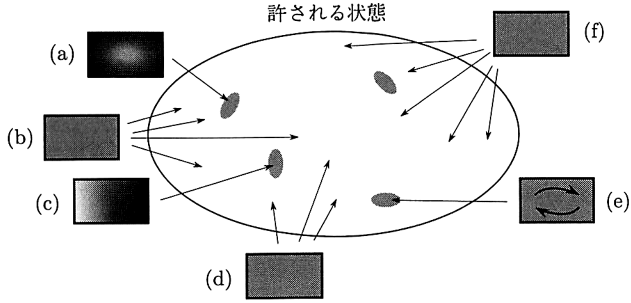


図 4.2 「許される量子状態」の，ごく大ざっぱな描像。膨大な「許される量子状態」のうちのほとんど全て（b, d, f）が，マクロに見ればそっくりであり，平衡状態の性質を示す。楕円で囲った領域の内側の灰色で示した例外的なごくごく一部の状態（a, c, e）だけは，マクロに見ても，平衡状態とは異なった性質をもつ。これは，高次元の線形空間を無理に描いた，稚拙な図である。また，実際には例外的な状態はもっともっと少ないはずだ。

が自動的に保証されることは明らかだろう。つまり，**平衡状態のふるまいが，U, V, N を指定するだけで定まってしまったのは，特定の量子状態が選ばれたからではなく，（ほとんど）どんな「許される量子状態」を見ても，（ほぼ）同じ典型的なふるまいが観測されるからなのである。**平衡状態が普遍的なのは，それが「ありふれたもの」だからなのだ[9)]。

こう考えると平衡への緩和の問題にもある程度なっとくのいく答えが出せる。はじめ，系が平衡状態から大きく外れた状態にあったとする。たとえば，気体分子が容器の左側半分だけに集まっていて右半分は空っぽになっているとか，気体分子のうちの半分の速度は非常に速く残り半分の速度は非常に遅い，というような状況を考えればよい。こういった非平衡状態も，エネルギーがほぼ U である限りは，やはり「許される量子状態」の中に含まれている[10)]。しかし，これは典型的な状態ではあり得ないから，ごく少

9) ここで，幸福な家庭についてのトルストイの有名な言葉を思い出す人もいるだろうし，雑誌の記事・J ポップ・冒険小説・新作アニメなど，それぞれの得意分野で「ほとんどのものは平凡で似通っている」ことについてのたとえ話を思いつく人も多いだろう。私もたとえ話をするのは嫌いではないが，この局面では，どうも比喩を持ちだす気にならない。考えてみると，平衡状態が「ありふれている」というのは，われわれが経験的に知っているどんな凡庸さとも比べものにならないほど，圧倒的に「ありふれている」。ヘタな比喩を使っても，ここまで「ありふれている」ことは伝えきれず逆に誤解を生みかねない（「一生に一度くらいは，平衡状態から自発的に非平衡状態に向かう様子を目撃できるのでは」などなど）。

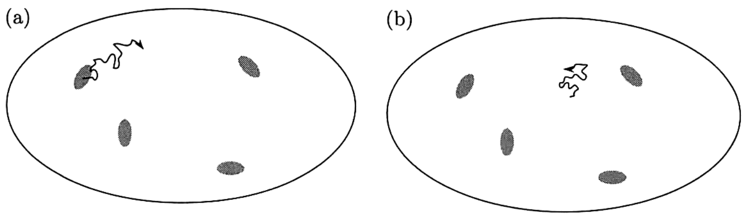


図 4.3　「許される量子状態」の性質についての図 4.2 の描像に基づく，平衡状態への緩和の説明。(a) 例外的な状態から出発しても，少し時間がたつと典型的な状態に入り，再び例外的な状態に戻ることはない。(b) 典型的な状態から出発した場合は，例外的な状態を訪れることはなく，典型的な領域の中を動き続ける。この様子をマクロから観察すれば，まさに図 4.1 で見たような平衡状態への緩和が観察される。

数の例外的な状態の一つである。つまり，実験家が系に細工をしたことによって，初期状態が例外的な領域の中に選ばれたのだ。そこから出発して，系が時間発展したとき，特別な事情がないかぎりは，系の状態はごくごく小さな例外的な領域から外に出て，典型的な領域に入っていくと期待される[11]。そして，いったん典型的な領域に入れば，もはや，きわめて小さな例外的な領域に再突入する可能性はほとんどない（図 4.3)。つまり，**例外的な領域にある初期条件から出発した系は，ごく自然に，典型的な領域の中にある状態――つまり平衡状態――へと発展していく**。これは，マクロな系の平衡状態への緩和を，最小限の仮定だけで説明する自然な描像である（ただし，これで「平衡への緩和」を導出したと主張しているのではない)。**平衡状態への緩和がおきるのは，平衡状態が特別の「引き寄せる力」をもっているからでも，力学の時間発展のルールに特別な非対称性があるからでもなく，平衡状態が圧倒的に大多数の「典型的な状態」に対応するからなのだ。**

こうして，前節の最後の二つの疑問に自然に答えることができた。くり返しを恐れずに，まとめておこう。

10）**進んだ注**：このような非平衡状態に対応するのは，ほとんどの場合，エネルギー固有状態ではなく，複数のエネルギー固有状態の重ね合わせになると考えられる。

11）**進んだ注**：例外的な状態を作るには，複数のエネルギー固有状態を絶妙の係数をかけて足し合わせる必要があると考えられる。系がシュレディンガー方程式に従って時間発展すると，各々のエネルギー固有状態の位相が変化し，絶妙の重ね合わせは失われていくはずだ。

1. マクロに見た平衡状態の性質とは，個々の量子状態の性質ではなく，「マクロに見てエネルギーが（ほぼ）U である状態」（許される量子状態）のうちのほとんど全てが共通にもっている性質（典型的な性質）である。
2. 平衡状態への緩和とは，「マクロに見てエネルギーが（ほぼ）U である状態」（許される量子状態）の中で，非典型的な状態から出発したものが，典型的な状態に移り変わっていくことの現れである。

4-1-3 統計力学へ——等重率の原理

平衡統計力学とは，**マクロな系の平衡状態の（マクロな）性質を，系のミクロな力学の情報に基づいて，定量的に特徴づける**ための理論的な枠組みである。前節の考察で，平衡状態についての描像が固まったので，それをもとにして，どうすれば平衡統計力学が構築できるかを考えてみよう。

最初に，平衡状態についてのわれわれの立場をはっきりさせておく。現実の平衡状態というのは，地上（あるいは，太陽などの天体）における無数の自由度がきわめて複雑にからみ合った時間発展の結果として作りだされる量子状態である。このような状態の生成の過程，量子状態としてのミクロな詳細を明らかにすることは，どう考えても不可能だし，そもそも，それほどに詳細な知識はわれわれには全く必要ない。そこまで踏み込まなくても，十二分に意味のある理論体系をつくることができる。つまり，平衡状態をマクロな視点から扱い，平衡状態におけるマクロな物理量の値という，限られた側面にだけ着目するのである。少し凝った言い方をすれば，平衡状態というものを，各々のマクロな物理量に対して定まった値を対応させる「装置」のようにみなすのだ。そして，平衡統計力学によって，平衡状態の，このような「装置」としての側面だけを再現することを目指すのである。

さて，前節で宣言したように，平衡状態のマクロな性質は，「許される量子状態」のうちの「典型的な状態」が共通にもっている性質のことである。共通の性質を知りたいならば，全ての「許される量子状態」について「平均」してしまうのが，手っ取り早い戦略だ。もちろん例外的な状態も「平均」には寄与するが，所詮，それらは圧倒的な少数派なので結果に与える影響は無視できるはずだ。「平均」の方法には色々あるだろうが（そして，よほど特殊な方法以外はどれも同じように有効だろうが），もっとも簡単な

のは，全ての「許される量子状態」を対等に扱う次のような戦略だ。

- 「マクロに見てエネルギーが（ほぼ）U である状態」（許される量子状態）の全てが等しい確率で出現するという確率モデルを考える。この確率モデルで，マクロな物理量のふるまいを調べれば，典型的な性質（つまり，平衡状態の性質）が見られるはずだ。

「許される量子状態」の全てに同じ重みを与えるというこの戦略は，**等重率の原理** (principle of equal weights) あるいは**等確率の原理** (principle of equal probabilities) と呼ばれている[12]。2-2 節で確率的な系におけるゆらぎの理論を学んだ読者は，確率的な記述を採用しても，場合によっては，決定的で定量的な予言が可能であることを思い出すはずだ。実際，ほとんど全ての許される量子状態で，ある物理量がほぼ一定値をとるなら，この確率モデルにおけるその物理量のゆらぎはきわめて小さくなるだろう。そして，「期待値がほぼ確実に観測値に一致する」ことになり，確率を使っていても決定的な予言が可能になるだろう。

等重率の原理に基づく確率モデルを用いる上の戦略に沿って進めば，「ほとんど全ての状態が似ている」という主張（85 ページの「マクロな系の基本的な性質」）を単なる仮定のまま放置せず，きちんと理論的にチェックすることができる。これは，この戦略の圧倒的に優れている点だ。つまり，この戦略に沿って確率モデルを作れば，マクロな物理量のゆらぎを（確率モデルの枠の中で）評価できる。代表的な物理量についてゆらぎが小さいことが確認されれば，確率的な系におけるゆらぎについての 2-2 節での考察をふまえて，「ほとんど全ての状態が似ている」という仮定が確かめられたことになる。逆に，ゆらぎが大きいことがわかれば，その仮定が間違っていたということになる。

結論を書いてしまえば，この戦略はみごとに成功することがわかっている。マクロな平衡状態をきちんと記述し，それに対応する「許される量子状態」を正しく特定してやりさえすれば，マクロな物理量のゆらぎは小さくなることが，かなり一般の系について厳密に証明されている。つまり，「ほとんどすべての状態が似ている」という主張は，そういう意味で，理論

12）　ここでの「原理」という言葉は，「自然界の基本原理」という意味ではなく，われわれが問題にアプローチするための「根本的な方針」といった意味だと考えなくてはいけない（多くの文献で，この点についての誤解が見られる）。自然界の「原理」と呼ぶべきなのは，「ほとんど全ての状態が似ている」という事実である。「等重率」の確率モデルを用いるのは，その原理を利用した「戦略」なのだ。

的に裏づけられたということである。

平衡状態というのは，マクロな系が十分に長い時間発展の末に到達する状態だったことを思い出そう。ところが，上の戦略では，系の力学的な時間発展についての情報をまったく用いることなく，平衡状態を特徴づけている。このような特徴付けがそもそも可能だという事実は，実に興味深いし，（実用にたえる統計力学を可能にしてくれるという意味で）人類の自然の理解にとって本質的な意味をもっている。

以上で，平衡統計力学の背景にある考え方と，確率モデルを用いる戦略の概要を完全に述べた。最後に強調しておきたいのは，ここで導入した**等重率の原理に基づく確率モデルは，あくまで平衡状態のマクロな性質を記述するための理論的な方便にすぎない**ということだ。現実の平衡状態が，確率によって用意されているとか，等重率の原理に正確に従っているというふうに考えるべきではない。われわれは平衡状態を「マクロな物理量に対して定まった値を対応させる装置」ととらえたわけだが，等重率の原理に基づく確率モデルは，平衡状態のそのような側面だけを再現するように設計された「(理論的) 装置」と位置づけるべきなのだ。このような記述を可能にしているのは，「**ほとんど全ての状態がほぼそっくり**」というマク**ロな量子系の性質**であり，それはそのまま「**ゆらぎの小さい量については決定的な予言ができる**」という**確率モデルの性質**に反映されるのである[13)]。

4-1-4 ミクロカノニカル分布

等重率の原理に基づく確率モデルを用いる戦略を，より具体的に書き下そう。簡単のため，ここでも，体積 V の中に同種の粒子が N 個ある系を考える。ハミルトニアンは特定しないが，たとえば (3.2.25) のような，粒子間に現実的な相互作用が働く系を思い浮かべておけばいいだろう。3-1-2 節のように，この系のエネルギー固有状態をすべて列挙し，$i = 1, 2, \ldots$ と番号をふったとする。対応するエネルギー固有値を E_i と書く。もちろん，(3.2.25) のような一般的なハミルトニアンについて，このような計算を正確に実行するのは不可能だが，仮に（たとえば計算機の助けを借りて）そういうことができたとして話を進める。

前節の戦略に従って，マクロに見た平衡状態 (U, V, N) の性質を記述する

13) エルゴード仮説が，確率モデルを導入するための基礎だという（蔓延している）誤解については，4-1-6 節で触れる。

確率モデルをつくろう。まず，U を含むエネルギーの範囲を指定する。この範囲は，

- その幅の中に，十分に多くのエネルギー固有値 E_i が入る程度に大きく，
- その幅の中の「ほとんど全てのエネルギー固有状態（とそれらの重ね合わせ）はマクロに見ればそっくり」になる程度に小さく

とることにしよう。逆に言えば，これら二つの条件が満たされれば，どんな範囲をとってもよい[14]。これらの条件を満たすのは，マクロな量子系では容易(たやす)いことで，実際問題としては，一つ目の条件さえ満たされていれば，だいたいどのような幅をとってもかまわない[15]。

ここでは，$\delta > 0$ という極めて小さな量をとり，$U - V\delta$ と U の間という範囲を採用しよう[16]。なお，密度 N/V を一定にして体積 V を大きくしていくとき δ は変わらないとしておく[17]。確率モデルを作る際に，U, V, N 以外に新たに δ というパラメターが入ってしまった。ただし，**エネルギー幅を決める δ は，**「この幅の中の状態はほとんど全てそっくり」であること

---

14) 実は，この点については，多くの教科書に的(まと)を外した記述が見られる。本書で統計力学を学ぶ読者はそのようなことを気にしなくてよいのだが，念のため，代表的な（的を外した）議論を紹介しておこう。

一つの定番の説明は，「孤立した系のエネルギーは保存されるが，本当に孤立した系などこの世にない。外界と弱く接触している系のエネルギーは徐々に変化するので，それに対応して，エネルギーに幅を設ける」というものである。もちろん，通常のマクロの物質を孤立系として扱うのは理想化である。だからといって，このような説明を真に受けると，本当に理想化を進めて完全な孤立系を考えると，もはや統計力学は使えないということになってしまう（あるいは，外界とどの程度の接触があれば統計力学が有効になるのかといった無意味な疑問で悩むことになる）。これは誤った推論である。確率モデルと現実の系が直接に対応していると考えるため，無理に，エネルギーの幅に物理的実体をもたせようとして，このような混乱した説明が生まれると考えられる。くり返すが，確率モデルは，平衡状態のマクロな性質を記述するためだけの理論的な方便にすぎない。

「われわれには，大きな系のエネルギーを正確に測定することはできない。よってエネルギーに幅を設ける」という説明もよく見かける。しかし，エネルギーに幅を設けてよい理由は，エネルギーの測定精度とは直接は関係なく，「その幅の中の状態のほとんど全てが（マクロに見れば）そっくりだ」という物理系の性質からくるのである。

15) **進んだ注**：われわれは，体積 V と粒子数 N には，全く「幅」をとらず，これらが確定値をとるとしている。それが許されるのは，これらの量については，幅を 0 にとっても，上の二つの条件がきちんと満たされるからだ（エネルギーの場合，幅を 0 にすると（ほぼ確実に）該当する状態が一つもないということになってしまう）。もちろん，これらの条件を満たす範囲で V と N に幅を設けてもよい（それで，答えは変わらない）が，それは，問題を不必要にややこしくするだけだ。

16) 上界をちょうど U にとったのは単にこれからの話をきれいにするための方便である。たとえば，$U - V\delta/2$ と $U + V\delta/2$ の間としてもいくつかの式が少し汚くなるだけで，本質的には何も変わらない。

17) 熱力学では，密度 N/V が一定ならエネルギーは V に比例する。エネルギー幅も V に比例するのが自然である。

を期待して導入したパラメターにすぎないから，**モデルの中身に現れるだけで，最終的な結果には決して顔を出してはいけない**。もし物理量の計算結果が δ にあらわに依存するようなことがあれば，何かが狂っているのだ。

こうして，エネルギーが $U - V\delta$ と U の間の「許される量子状態」が全て対等に出現するという確率モデルを考えることになる。実は，ここで「許される量子状態」全てを考慮する必要はなく，それらの代表としてエネルギー固有状態だけをとってやれば十分なのである。一般の「許される量子状態」はエネルギー固有状態の重ね合わせだから，エネルギー固有状態だけで十分な情報をもっていると思えばいい。これは，少し進んだ量子力学から正確に示すことのできる事実である[18)]。

結論として，平衡状態 (U, V, N) を記述するための，次のような確率モデルが得られる。

> **ミクロカノニカル分布**：系のエネルギー固有状態 $i = 1, 2, \ldots$ の中から，エネルギー固有値 E_i が $U - V\delta < E_i \leq U$ を満たすものを全て拾い出し，それらを「許されるエネルギー固有状態」と呼ぶ。この確率モデルでは，許されるエネルギー固有状態の全てが，等しい確率で出現する。

より具体的に数式で表すために，$p_i^{(\mathrm{MC})}$ を，この確率モデルにおいて，エネルギー固有状態 i が出現する確率としよう[19)]。上の文章での定義をその

18) **進んだ注**：気になる読者のために，この事実をきちんと示そう。「許されるエネルギー固有状態」を（適当に名前をつけ替えて）$\varphi_1, \ldots, \varphi_M$ としよう。これらは互いに直交し規格化されている。一般の「許される量子状態」は，これらの任意の線形結合だから，$\sum_i |c_i|^2 = 1$ を満たす M 個の複素数 $c_1, \ldots, c_M$ によって $\sum_i c_i \varphi_i$ と書ける。この状態における一般の物理量（演算子）$\hat{A}$ の期待値は

$$\left\langle \sum_i c_i \varphi_i, \hat{A} \sum_i c_i \varphi_i \right\rangle = \sum_{i,j} \overline{c_i}\, c_j \,\langle \varphi_i, \hat{A}\, \varphi_j \rangle$$

である。全ての可能な $c_1, \ldots, c_M$ についての平均を表すために，

$$\int dc (\cdots) = \int \{\prod_i d(\mathrm{Re} c_i)\, d(\mathrm{Im} c_i)\}\, \delta(\sum_i |c_i|^2 - 1)\, (\cdots)$$

という書き方を導入しよう。対称性から明らかに，$\int dc\, \overline{c_i} c_j = \delta_{i,j} (1/M) \int dc$ が成り立つ。よって上の期待値を全ての「許される量子状態」について対等に平均すると，

$$\int dc \left\langle \sum_i c_i \varphi_i, \hat{A} \sum_i c_i \varphi_i \right\rangle \Big/ \int dc = \frac{1}{M} \sum_i \langle \varphi_i, \hat{A}\, \varphi_i \rangle$$

となり，「許されるエネルギー固有状態」だけについての平均と一致する。

19) つまり，エネルギー固有状態を，確率論での基本状態（2-1-2 節）として扱っている。

まま式にすれば，

$$p_i^{(\mathrm{MC})} = \begin{cases} \dfrac{1}{W(U,\delta)}, & U - V\delta < E_i \leq U \text{ が成り立つとき} \\ 0, & \text{それ以外} \end{cases} \tag{4.1.1}$$

ということになる。ただし，$W(U,\delta)$ は規格化の定数であり，$U - V\delta < E_i \leq U$ を満たす i の総数である。実は，この量は単に規格化の定数というだけでなく，熱力学との関連できわめて深い意味をもつのだが，それについては，後に 9-2-2 節で議論する（(9.2.6) を見よ）。

(4.1.1) で定まる確率分布[20] $\boldsymbol{p}^{(\mathrm{MC})} := (p_i^{(\mathrm{MC})})_{i=1,2,\ldots}$ を**ミクロカノニカル分布** (microcanonical[21] distribution) または**小正準分布**と呼ぶ。また，同じものを指して**ミクロカノニカルアンサンブル** (microcanonical ensemble)，**小正準集団**ということもある[22]。

ミクロカノニカル分布は，平衡状態についてのわれわれの描像をもっとも素直に表現した，基本的な確率モデルである。しかし，具体的な問題に応用して計算するという観点からすると，ミクロカノニカル分布はそれほど使いやすいとは言えない。本書では，具体的な応用計算はすべて，より使いやすいカノニカル分布（4-2 節）やグランドカノニカル分布（8 章）を用いて行なう。基礎理論という観点からすると，ミクロカノニカル分布の役割は重要だが，それについては，9-2 節で改めて議論する。

4-1-5　統計力学の基礎付けをめぐって

以上で，平衡統計力学の基本的な思想と，具体的な確率モデルによる定式化を一通り説明した。これで，統計力学の基礎付けについての議論は終了し，より実用的な確率モデルを導入しそれを応用する段階に入ってもいいのだが，その前に，原理的な側面についてもう少し踏み込んだ議論をしておこう。

これまでに提示した平衡状態の特徴付け（85 ページの「平衡状態につい

20）この書き方については，(2.1.3) を見よ。

21）canonical は，「聖典と認められた」とか「規範的な」といった意味をもつ形容詞。この場合には，「もっとも基本的で明瞭な」といった意味だろう。解析力学でも canonical coordinate, canonical transformation などで同様の意味で用いられる。ちなみに，対応する名詞の canon は，「教会の法規」，「規範」の他，音楽での「カノン」なども意味する。

22）アンサンブル（統計集団）というのは，確率論と同じことを別の言葉で述べただけのものなので，特に気にする必要はない。

ての基本的な仮定」）と，それを理論的に記述するための戦略は，きわめて自然で説得力がある。マクロな系における平衡状態の普遍性という顕著な経験事実を，謙虚に重く受け止め，それを理解するもっとも素直なシナリオを提示したと言っていいだろう。

しかし，だからといって，このような確率モデルによって平衡状態が表現できなくてはならないという論理的必然性が生じるわけではない。われわれが出発点にとった経験事実は，あくまでマクロなレベルでのものである。それらだけに基づいて，ミクロな世界での描像や記述法を完全に絞り込むことは，原理的に不可能であろう。よって，われわれは，平衡統計力学の正当性を，理論的側面と実験的側面の双方から，厳しく検討しなくてはならない。

理論的側面からの正当化としては，まず，平衡状態を確率モデルで記述したとき，マクロな物理量のゆらぎが小さいことを確認しなければならない。万が一マクロな物理量が大きなゆらぎを示すということになると，確率モデルを使うという計画は自ら破綻してしまうのだ。すでに述べたように，この点についての理論の現状は満足のいくものである。きわめて広い範囲の系を統計力学で記述したとき，マクロな物理量のゆらぎが小さいことが厳密に示されている（これは，75 ページの定理 3.1 で述べた $\Omega_{V,N}(E)$ の性質と深く関連している）。

さらに，理論面で不可欠なのは，統計力学によって熱力学が再現できるということだ[23]。熱力学に登場する種々の熱力学関数の間には精密な関係が成立するが，統計力学はこのような「熱力学的構造」を完全に再現することがわかっている。この点については，本書でも 4-3-4 節と 9 章で議論する。さらに，熱力学は，外界からの操作による平衡状態から別の平衡状態への移り変わりについても，定量的で普遍的な制限を与える。このような操作に関わる結果も，完全とは言えないが，統計力学を出発点にして理解されている。

もちろん，物理としてもっとも重要なのは実験的な検証である。これまでの長い歴史のなかで，統計力学は，古くから知られている気体のふるまい，量子論で記述される固体の性質，様々な極限状態での物質の性質，天体内部での物質状態，さらには，初期宇宙での電磁波のふるまいなど，き

23） 歴史的には，ボルツマンも，ギブスも，既存の熱力学の体系を再現するということを重要な指導原理にして，平衡統計力学の体系を構築した。

わめて広い範囲の問題に適用されてきた。問題によっては何をもって「理論と実験結果が一致した」とみなすかが微妙な場合もあるが，これまでのところ，統計力学の予言と実験や観測の結果は完全に整合していると考えられている。今日では，統計力学は，物性物理学をはじめとする物理学の諸分野を支える物理学の基礎の一つとして確立しているのである。

肯定的なことだけを述べたが，すべてが完全に明瞭になったわけではない。マクロな経験事実をもとにミクロの世界に踏み込むのは，やはり，圧倒的な難問なのだ。平衡状態のあいだの操作による移り変わりの問題は，まだ完全には理解されていない部分もあり，今日でも活発な研究の対象になっている。また，もっとも大きな問題である「時間の向き」と平衡状態への緩和についての理論的な理解は，未だに浅い。そもそも，こういった問題については，どのような設定で何を説明すれば本当の理解につながるのかさえ，明確にわかっているとは言い難い。ボルツマン以来，様々な非自明で深い結果は得られているが，本当の意味での理解は，将来の課題である。

さらに，平衡状態から外れたマクロな系の状態をミクロな理論に基づいて理解しようという**非平衡統計力学** (nonequilibrium statistical mechanics) の試みもある。特に成功しているのは，平衡状態からわずかにずれた状況を摂動的に扱う，アインシュタイン，オンサーガー[24]らに始まるアプローチである。しかし，そのような場合にも，非平衡状態についての明確な描像や確率モデルは見いだされていない。まして，平衡から大きく離れたマクロな系を理解するのはきわめて困難で，未だに正しい研究の方向さえわかっていない。非平衡統計力学の建設は，二十一世紀になっても未開拓のまま残された重要なテーマであり，もっとも優れた科学的知性の挑戦を待っている研究分野だ。

われわれの直接の経験の対象にならないミクロの世界と目に見えるマクロな世界を結びつけることは，決して容易ではない。そこには，人類がまだまだ何世代にもわたって究明すべき驚くべきストーリーが潜んでいるに違いない。

---

24) Lars Onsager (1903–1976) ノルウェーに生まれ，後にアメリカに渡った理論物理学者。二次元イジング模型の厳密解の仕事も有名である（11 章参照）。現代の統計力学の世界で最も尊敬されている人物の一人。1968 年にノーベル化学賞。

4-1-6 エルゴード仮説をめぐって

平衡状態を等重率の原理によって記述する根拠を，系の時間発展の（測度論的な）性質に関する**エルゴード仮説** (ergodic hypothesis) に求めようという，ボルツマンに始まるアイディアがある[25]。これはきわめて興味深い非凡な着想なのだが，今日では，少なくとも統計力学の基礎付けという点からは，的を外していることがはっきりしている。本書で統計力学を学ぶ読者にとっては不要なテーマなのだが，未だに（多くの場合，数学的にも物理的にも不正確な理解に基づいて）エルゴード仮説に言及している文献が多いので，ここで本質的な論点を簡単に整理しておこう。特に関心のない読者は，この節を読む必要はない。

エルゴード仮説

エルゴード仮説は古典力学の設定で意味をもつので，ここでは，古典力学的な多粒子の系を考える。ある有限な領域の中に，N 個の古典的な粒子がある。粒子に $1, 2, \ldots, N$ と名前をつける。粒子 j の位置と運動量をそれぞれ $\boldsymbol{r}_j, \boldsymbol{p}_j$ とすれば，全系の状態は $6N$ 個の実数の組 $(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N, \boldsymbol{p}_1, \ldots, \boldsymbol{p}_N)$ で指定される。これらをまとめて $\Gamma = (\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N, \boldsymbol{p}_1, \ldots, \boldsymbol{p}_N)$ と略記する。すべての Γ からなる集合（つまり，系の全ての状態を集めたもの）を相空間 (phase space) と呼び $\mathcal{P}$ と書く。粒子が一辺 L の箱 $[0, L]^3$ の中に閉じ込められているなら，相空間は $\mathcal{P} = [0, L]^{3N} \times \mathbb{R}^{3N}$ である。状態 Γ のエネルギーを $H(\Gamma)$ とする。$H(\Gamma)$ は古典的なハミルトニアンである。

エネルギー U に対応する古典力学のミクロカノニカル分布では，相空間の部分集合 $\{\Gamma \in \mathcal{P} \,|\, U - V\,\delta < H(\Gamma) \le U\}$ に属する状態がすべて同じ重みで出現する。古典力学の設定では，物理量 $\hat{f}$ は相空間上の関数 $f(\Gamma)$ に対応する。上のミクロカノニカル分布での物理量 $\hat{f}$ の期待値は，相空間上の積分によって，

$$\langle \hat{f} \rangle_{U,\delta}^{\mathrm{MC}} = \frac{\int d\Gamma\, f(\Gamma)\, \chi[U - V\,\delta < H(\Gamma) \le U]}{\int d\Gamma\, \chi[U - V\,\delta < H(\Gamma) \le U]} \tag{4.1.2}$$

と書ける。特性関数 $\chi[\cdot]$ は，条件が満たされれば 1，満たされなければ 0 を

25） ボルツマン自身がエルゴード仮説の必要性をどこまで感じていたのかは，はっきりしない。ボルツマンは，相空間を微小領域に分割した設定でエルゴード仮説を定式化している。これを，エーレンフェスト夫妻が連続な相空間上の議論に「整備」し直したことで，エルゴード仮説は（物理的にも，数学的にも）かえって的を外したものになったとの分析が [14] にある。

とる。$d\Gamma := d^3\boldsymbol{r}_1 \cdots d^3\boldsymbol{r}_N\, d^3\boldsymbol{p}_1 \cdots d^3\boldsymbol{p}_N$ は $6N$ 次元の相空間上の積分（ルベーグ測度）である。

古典論では，量子論とちがって状態が相空間に連続に分布しているので，エネルギー幅 δ を 0 にする極限をとることもできる。こちらの方が便利なので，これからは，$\delta \searrow 0$ としたミクロカノニカル分布

$$\langle \hat{f} \rangle_U^{\mathrm{MC}} := \frac{\int d\Gamma\, f(\Gamma)\, \delta(H(\Gamma) - U)}{\int d\Gamma\, \delta(H(\Gamma) - U)} \tag{4.1.3}$$

を使うことにする。エネルギーが U に等しい状態すべての集合を $\Omega_U := \{\Gamma \in \mathcal{P} \,|\, H(\Gamma) = U\}$ と書こう。(4.1.3) で使われている Ω_U 上の測度 $\{\int d\Gamma\, \delta(H(\Gamma) - U)\}^{-1}\, \delta(H(\Gamma) - U)\, d\Gamma$ を（エネルギー U の）ミクロカノニカル測度と呼ぶ。

ハミルトニアン $H(\Gamma)$ で決まる時間発展を考えよう。初期状態 $\Gamma(0) := (\boldsymbol{r}_1(0), \ldots, \boldsymbol{r}_N(0), \boldsymbol{p}_1(0), \ldots, \boldsymbol{p}_N(0)) \in \Omega_U$ が与えられたとき，時刻 t での状態を $\Gamma(t) := (\boldsymbol{r}_1(t), \ldots, \boldsymbol{r}_N(t), \boldsymbol{p}_1(t), \ldots, \boldsymbol{p}_N(t))$ と書く。時刻 t での物理量 $\hat{f}$ の値は $f(\Gamma(t))$ である。長時間にわたって系を観測したときの $\hat{f}$ の時間平均は，

$$\langle \hat{f} \rangle_{\Gamma(0)}^{\text{時間平均}} := \lim_{\mathcal{T} \nearrow \infty} \frac{1}{\mathcal{T}} \int_0^{\mathcal{T}} dt\, f(\Gamma(t)) \tag{4.1.4}$$

と書ける。長時間平均 (4.1.4) と相空間での平均 (4.1.3) を関連づけるのが，エルゴード仮説の目標である。

エネルギー保存則により，任意の t において $\Gamma(t)$ は Ω_U の中にある。系の時間発展が十分に複雑なら，時間が経過すると，状態 $\Gamma(t)$ は相空間の中を複雑に動きまわり，部分集合 Ω_U の全体をくまなく覆い尽くすと期待できる。また，古典力学の時間発展は相空間での体積を保存するというリウヴィユ[26)]の定理があるから，この期待が正しければ，十分に長い時間にわたる時間平均が，相空間での平均と等しいこと，つまり，

$$\langle \hat{f} \rangle_{\Gamma(0)}^{\text{時間平均}} = \langle \hat{f} \rangle_U^{\mathrm{MC}} \tag{4.1.5}$$

が，言えそうだ。これがエルゴード仮説である。

今日では，このアイディアは，数学の立場からきわめて精密に調べられている。もしミクロカノニカル測度が力学の時間発展について**エルゴード**

26） Joseph Liouville (1809–1882) フランスの数学者。微分方程式の研究など，物理に関わる業績も多い。

的 (ergodic) なら，（ミクロカノニカル測度で測って）ほとんど全ての初期値 $\Gamma(0)$ について，等式 (4.1.5) が成り立つことが証明されている。これは，バーコフ[27]によるエルゴード定理[28]の帰結である。具体的な力学の問題においてミクロカノニカル測度がエルゴード的になるかどうかを判定する（そして，そのことを示す）のはきわめて困難な問題だが，シナイ[29]の先駆的な研究以来，いくつかの例でエルゴード性が示されている。

一見すると，これは，統計力学のみごとな導出のように思える。われわれは，ただ初期値 $\Gamma(0)$ を選んできて，あとは物理量を時間平均するだけでいい。マクロな系の性質がどうしたとか，熱力学の普遍性がどうしたといった議論とは無関係に，数学的に厳密な等式 (4.1.5) が成り立ち，物理的に自然な時間平均が，実はミクロカノニカル分布での平均（相空間平均）と等しいことを保証してくれる。力学を使うだけで統計力学が得られるというわけだ。実際，統計力学ではなぜ相空間での積分（あるいは，エネルギー固有状態についての和）が登場するのかが理解できずに悩み，エルゴード仮説による説明を聞いて，疑問が氷解し納得したと（誤って）考えた人は多かったようだ[30]。しかし，以下で見るように，このアイディアは，物理的にも，また概念的にも，的を外している。

エルゴード仮説の問題点

物理的に考えれば，時間平均 (4.1.4) で，時間 T を無限大にする極限を

27） George David Birkhoff (1884–1944) アメリカの数学者。

28） **進んだ注**：今の状況に合わせて，正確な命題を述べる。Ω_U 上の力学の時間発展が定まっているとする。Ω_U 上の不変測度（時間発展で形を変えない測度）$\mu(\cdot)$ がエルゴード的とは，時間発展について不変な任意の（$\mu(\cdot)$ で可測な）部分集合 $A \subset \Omega_U$ が，$\mu(A)=0$ または $\mu(A)=1$ を満たすことである（ここで $\mu(\Omega_U)=1$ と規格化している）。エルゴード定理によれば，もし $\mu(\cdot)$ がエルゴード的なら，$f(\Gamma)$ を（$\mu(\cdot)$ について）可測な任意の関数とするとき，（$\mu(\cdot)$ で測った）ほとんど全ての初期値について (4.1.5) に相当する等式が成立する。もちろん，(4.1.5) の右辺は $\mu(\cdot)$ による平均 $\int d\mu(\Gamma)\,f(\Gamma)$ で置き換える。

言葉の問題だが，測度を固定し，時間発展がエルゴード的かどうかを問うことも多い。物理的には，ここで述べたように，力学を一つ決めたうえで，様々な測度（確率分布）を考えるほうが自然だと思う。

29） Yakov Grigorievich Sinai (1935–) ロシアの数学者。確率論，力学系などで重要な業績を挙げた指導的研究者。数理物理学にも大きな貢献がある。1993 年にアメリカに移った。

30） 朝永振一郎：『物理学とは何だろうか(下)』(岩波新書) の III-3 に「それにつけても，エルゴード定理を成立させ，それを通じて，構造的あるいは機能的に確率そっくりな量を導かせてくれる素地がニュートン力学の数学的構造のなかに隠れていたことは注目すべきことです。すなわち，このことなくして分子集団の動きと，それを見る『人間』とのはざまに確率論を持ちこむことは不可能だったでしょう。(p. 128)」とあるのはその典型例だ。朝永先生には，ぜひとも本節を読んでいただきたかった。

とるのは望ましいことではない。実際の物理的な測定は有限の時間の範囲で行なう以上，T を有限に止めた時間平均を使って，等式 (4.1.5)（あるいは，同じ形の近似的な等式）が成り立つ必要がある。この等式の背後にある物理を考えれば，T は，状態 $\Gamma(t)$ が Ω_U の全体をくまなく訪れるのに必要な時間程度にとればいいことになる。この時間が，一般的な観測時間に比べて短ければ，等式 (4.1.5) によって現実の観測量をミクロカノニカル分布での平均に置き換えることができる。

ところが，$\Gamma(t)$ が Ω_U 全体をくまなく訪れるのにかかる時間は，とてつもなく長いのだ。例として，一辺 10 cm の立方体の中の気体を考えてみよう。たとえば，N 個の粒子のうちのたった一つが，立方体の中をくまなく旅するのにかかる時間でさえ，ごく短めに見積もっても数年のオーダーになる[31)]。複数の粒子の組み合わせを考えれば，必要な時間は，たちまち宇宙年齢などをはるかに凌駕してしまう[32)]。物理的な測定の時間の範囲内に，エルゴード性による等式 (4.1.5) が意味をもつ可能性など微塵もないのだ。

この議論からも明らかなように，エルゴード性のシナリオは粒子が多くなればなるほどますます非現実的になっていく。統計力学というのは，そもそもマクロな系を対象にした体系なのだから，粒子が多ければ多いほど自然に構築できるべきである。エルゴード仮説による統計力学の正当化（の失敗した試み）は，系がマクロであることを活用していないという点でも的を外しているのだ。

エルゴード仮説を守りたい人が，「物理量 $\hat{f}$ として任意の関数 $f(\Gamma)$ を考えるから T が異常に長くなるのであり，マクロな物理量に対応する $\hat{f}$ に限定すれば，T はもっと短くてよいはずだ」と議論することがある。それは正しい。では，T はどの程度まで短くできるのか？　これは，まさに本節のこれまでの部分で丁寧に議論してきたことだ。マクロな物理量を相手にするなら，そもそも時間平均などしなくても，ほとんど全ての初期値 $\Gamma(0)$

31）「くまなく」という意味の解釈も難しいが，たとえば，立方体を一辺が 10^{-7} m の小立方体に分割し，粒子がこれら 10^{18} 個の立方体のすべてを訪れるとする。粒子は最低でも，$10^{18}\,10^{-7}$ m $= 10^{11}$ m の距離を移動する必要がある（実際には，そんなに能率的に動き回るはずはないので，桁違いに長い距離を移動する必要がある）。仮に 1000 m/s の速さで進んだとしても，この距離を移動するのに要する時間は 10^8 s，つまり三年くらいになる。

32）仮にたった二つの粒子の配置を考えたとして，脚注 31）の 10^{18} 個の小立方体に二つの粒子を入れるやり方は 10^{36} 通り。これらの組み合わせすべてを実現するには，どう少なくみても 10^{18} 年のオーダーの時間がかかる（宇宙の年齢は，たったの 137 億年）。アヴォガドロ定数オーダーの個数の粒子の配置を考えると，気が遠くなるだろう。

に対して，$f(\Gamma(0))$ はほぼ等しい値をとる。それが平衡状態での $\hat{f}$ の値だった。つまり，時間 $\mathcal{T}$ は 0 にとれるのであり，時間発展や時間平均は，無用な道具立てということになる。

それでも，（ある条件下で）厳密な等式 (4.1.5) によって，（時間平均が物理的な観測量であると認めれば）ミクロカノニカル分布が理論的に導出され正当化されると思いたくなるかもしれない[33)]。だが，それも正しくない。ミクロカノニカル測度がエルゴード的であるとき，厳密に証明されている事実は，「ミクロカノニカル測度で測ってほとんど全ての初期値 $\Gamma(0)$ について[34)]，等式 (4.1.5) が成り立つ」ということだ。より直観的に，「初期値をミクロカノニカル分布に従って選べば，長時間平均もミクロカノニカル分布に従う」と言ってもいいだろう[35)]。この議論で，**ミクロカノニカル分布は前提として使われているのであり，導かれているのではない**ことに注意しよう。さらに，一般的な古典力学の系において，ミクロカノニカル測度以外にもエルゴード的な不変測度は（一般には，無数に）存在する[36)]。よって，エルゴード性によってミクロカノニカル分布を特別に選び出すこともできないのだ。

このように，「統計力学の導出」という文脈では，エルゴード仮説はほとんど意味をもたない。しかし，この問題についての真摯な考察は，けっきょく当初の目論見からは外れたところで，**エルゴード理論** (ergodic theory) と呼ばれる実りの多い数学の分野を生み出した。面白いことに，数学のエルゴード理論は，統計力学への数理的なアプローチにも「逆輸入」されてきわめて強力な武器になっている。

4-2 カノニカル分布の導出

4-1-1 節の冒頭で強調したように，**マクロな系の平衡状態の（マクロな）性質を，系のミクロな力学の情報に基づいて，定量的に特徴づける理論的な枠組みが統計力学**である。そのために，現実的な平衡状態の姿を完璧に

33） 専門家でも，そのように誤解している人が少なくないようだ。

34） ここで，「ほとんど」を取って，「全ての $\Gamma(0)$ について」とすることは決してできない。現実的な力学の問題を考えれば，かならず例外的な初期値が存在する。

35） これは，別に循環論法ではない。エルゴード的な測度のもつ非自明な性質である。

36） **進んだ注**：たとえば，一つの周期軌道のみに集中した不変測度は，明らかにエルゴード的である。

再現することは試みず，確率モデルによってマクロな性質だけを抽出するという戦略をとる。よって，**平衡状態のマクロな性質について同じ結論を出すことが保証されていれば，ミクロカノニカル分布以外の確率モデルを使ってもよいということになる。**

実際，統計力学では，ミクロカノニカル分布の他に，カノニカル分布，グランドカノニカル分布（8 章），T-P 分布（問題 9.2）など，様々な確率モデルが登場する[37)]。これらは，マクロな系の平衡状態のマクロな性質については（平衡状態のパラメター付けが違うだけで）完全に等価な結果を出すことが知られている。よって，われわれは計算の便利さを考慮して，もっとも使いやすい確率モデルを採用すればよいのだ。異なった確率モデルの等価性については，後に 9 章で詳しく議論する。

1-1-2 節で触れたように，多くの文献で，こういった確率モデルを整理して定式化したのはギブスだとされている。実際，今日用いられている統計力学の基本的な用語の多くは，ギブスが 1902 年の本で導入したものである。しかし，実はボルツマンが 1884 年の論文で基本的に同じ形式に完全に到達しているということが，最近になって指摘されている [14, 10]。この論文で，ボルツマンは「熱力学を再現する一般の確率モデル」を Orthode と呼び，その特殊な例として Holode（今でいうカノニカル分布）と Ergode（今で言うミクロカノニカル分布）を導入しているという。いずれにせよ，ギブス自身，彼がボルツマンらの発展させてきた理論を見通しよく完成させているのだという自覚をはっきり持っていたわけで[38)]，「統計力学を完成させたのはギブスかボルツマンか」というのは些末な問題と言っていいだろう。われわれにとって重要なのは，統計力学の本質を理解し，それを応用し，さらには，発展させることなのだから，歴史のデリケートなところを論じる必要はない。

この節では，もっとも実用的な確率モデルであるカノニカル分布を導出する。4-2-1 節で熱力学的な動機付けと基本的な設定を述べ，4-2-2 節でカノニカル分布を導出する。4-2-3 節でカノニカル分布に登場するパラメター β が絶対温度 T と $\beta = (kT)^{-1}$ という関係で結ばれることを見る。

37） さらには，名前がついていないような確率モデルもいくらでも作ることができる。
38） 11 ページの脚注 29）を見よ。

4-2-1 基本的な設定

熱力学における平衡状態の普遍性の一つの現れとして，どのような環境で平衡状態を用意しても全く同じ平衡状態が得られるという性質がある。より具体的にいうと，4-1-1 節のように注目する系を孤立させて平衡状態に緩和させるのでなく，一定の温度 T の環境（すなわち，注目している系よりもはるかに大きな熱力学的な系）と注目する系を接触させて（熱としての）エネルギーのやりとりを許した状況で，系を平衡状態に緩和させることもできる。容器に封入した水を温度が一定の部屋の中に置くとか，磁性体のサンプルを液体窒素の中に浸すとか，お馴染みの状況を考えればよい。この場合には，平衡状態を指定するために，エネルギー U のかわりに温度 T を用いる。これまで考えてきた体積 V の中に N 個の粒子がある系なら，平衡状態を $(T;V,N)$ のように記述する。T と U を正しく翻訳してやりさえすれば，これは系を孤立させて作った平衡状態 (U,V,N) と同じものになることが（熱力学的な経験事実として）知られている[39]（詳しくは 9-1-2 節を見よ）。

ここでは，このような事情を念頭に置いて，平衡状態を記述する二つ目の確率モデルであるカノニカル分布を導出しよう。図 4.4 のように，われわれが注目する量子系が，より大きな熱力学的な系と接触しているような

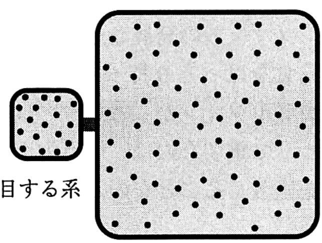


図 4.4　カノニカル分布を導出する助けとなる設定。われわれが注目するマクロな量子系は，より大きなマクロな量子系（これを熱浴またはリザバーと呼ぶ）と接触していて，ゆるやかにエネルギーをやりとりする。全系が平衡に達した状況で，注目する系のふるまいを調べることで，カノニカル分布が得られる。

39） 実はこれには例外がある。たとえば，物質の三重点では $(T;V,N)$ による記述は不十分だ。9-1-2 節，そして，適切な熱力学の教科書（たとえば，[5] の付録 E）を見よ。

状況を扱う。

ごく一般のマクロな量子系[40]の平衡状態に興味がある。これが「注目する系」だ。いつものように，この系のエネルギー固有状態すべてに $i = 1, 2, \ldots, n$ と番号付けし，対応するエネルギー固有値を E_i と書く。ここで，エネルギー固有状態が全部で n 個と仮定したが，これは導出の見通しをよくするためで，本質的ではない。導出が終わったところで，$i = 1, 2, \ldots$ に上界がない場合に拡張する。

温度一定の環境の役割をする系は，通常，**熱浴** (heat bath) あるいは**リザバー** (reservoir[41]) と呼ばれる。だからといって，なにか「熱浴らしさ」をもった特別な系だと言っているわけではない。熱力学的にまっとうな系なら何でもかまわない。ただし，注目する系よりずっと大きくなくてはならない。簡単のため，熱浴（リザバー）は一種類の粒子からなる系とする。熱浴の体積を V_{R}，粒子数を N_{R} とし，そのエネルギー固有状態を $k = 1, 2, \ldots$ と番号づける。エネルギー固有状態 k に対応するエネルギー固有値を B_k とし，そこから決まる状態数を $\Omega_{\mathrm{R}}(B)$ とする。この状態数は (3.2.30) の漸近的な性質をもっているとする。これが，上で「熱浴が熱力学的にまっとう」と書いた正確な意味である。

注目している系と熱浴を合わせた全系の量子状態は，(i, k) のように，それぞれのエネルギー固有状態を指定する変数を並べた組で，指定できる。系と熱浴のあいだに相互作用がない場合，あるいは，相互作用が無視できるほど小さい場合は，(i, k) が全系のエネルギー固有状態を指定することになり，対応するエネルギーは $E_i + B_k$ である。

4-2-2　平衡状態の記述

今，注目する系と熱浴を合わせた全系が，平衡状態にあるとする。マクロに見た全系のエネルギーを U_{tot} とする。

この平衡状態において，注目する系と熱浴のあいだの相互作用は無視できるほど小さいとする。もちろん，相互作用が小さすぎると，系と熱浴は

40）　実は，これはマクロな系でなくても（ある意味で）かまわないことが後にわかる。4-3-3 節の最後を見よ。

41）　reservoir は，「貯蔵所」,「貯水池」など，「何かを貯めておくもの」という意味をもつ言葉。今は，「エネルギーを貯めておくもの」という意味で用いているが，「粒子を貯めておくもの」という意味で使うこともある（8 章参照)。よって「リザバー」という用語は「熱浴」よりも広い意味で用いる。

エネルギーをやりとりせず，全系が平衡状態に達することもない。そこで，以前は両者のあいだに弱い相互作用があり，それを利用して全系の平衡状態が実現した後，（系のマクロなふるまいに影響を及ぼさないように）その相互作用が静かに取り除かれたと考えることにしよう。平衡状態は，それがどのように達成されたかによらず普遍的な性質をもっているので，このように「ご都合主義的な」シナリオを考えることが許されるのだ。系と熱浴のあいだの相互作用をあらわに取り扱って議論を進めることもできるが，話が煩雑になるだけで最終結果は変わらない。

相互作用が無視できるので，全系のエネルギー固有状態は (i,k) という組で指定され，対応するエネルギー固有値は $E_i + B_k$ である。全系の平衡状態をミクロカノニカル分布（92 ページ）で記述しよう。つまり，

$$U_{\rm tot} - V_{\rm R}\,\delta < E_i + B_k \le U_{\rm tot} \tag{4.2.1}$$

を満たす (i,k) が「許されるエネルギー固有状態」であり，これら全てが同じ重みで出現するという確率モデルを採用する。熱浴は注目する系よりずっと大きいので，エネルギー幅は熱浴の体積 $V_{\rm R}$ のみを使って $V_{\rm R}\,\delta$ とした。$\delta > 0$ は $V_{\rm R}$ に依存しない小さな定数である。

今，注目する系のエネルギー固有状態 $i = 1, 2, \ldots, n$ を一つ固定する。すると，(4.2.1) からわかるように，熱浴のエネルギー固有状態 $k = 1, 2, \ldots$ として「許される」のは，

$$U_{\rm tot} - E_i - V_{\rm R}\,\delta < B_k \le U_{\rm tot} - E_i \tag{4.2.2}$$

を満たすものである。この条件を満たす k の総数は，熱浴の状態数を使って，

$$\Omega_i = N_{\rm R}!\,\Omega_{\rm R}(U_{\rm tot} - E_i) - N_{\rm R}!\,\Omega_{\rm R}(U_{\rm tot} - E_i - V_{\rm R}\,\delta) \tag{4.2.3}$$

と書ける。エネルギーが $U_{\rm tot} - E_i$ 以下の状態の総数から，エネルギーが $U_{\rm tot} - E_i - V_{\rm R}\,\delta$ 以下の状態の総数を引けば，(4.2.3) の範囲にある状態の数がわかるということだ[42)]。これらを全ての $i = 1, 2, \ldots, n$ について足し上げた

$$\Omega_{\rm total} := \sum_{i=1}^{n} \Omega_i \tag{4.2.4}$$

が，全系の「許されるエネルギー固有状態」の総数である。われわれの確率

42） 3-2-1 節で N 粒子系の状態数を定義する際，(3.2.9) のように，素直に数えた状態数を $N!$ で割った。ここでは，素直に数えたエネルギー固有状態の個数を知りたいので，$N_{\rm R}!$ をかけた。

モデルでは，Ω_{total} 個の許されるエネルギー固有状態が，全て同じ $1/\Omega_{\mathrm{total}}$ という確率で出現する。

Ω_{total} 個の「許されるエネルギー固有状態」のうち，注目する系がエネルギー固有状態 i をとるものは Ω_i 個ある。よって，この確率モデルにおいて，注目する系がエネルギー固有状態 i をとる確率は，

$$p_i = \frac{\Omega_i}{\Omega_{\mathrm{total}}} \tag{4.2.5}$$

である。これから，この確率 p_i に注目する。

先に進む前に少し準備をする。仮定により，熱浴の状態数 $\Omega_{\mathrm{R}}(B)$ は，ある関数 $\sigma(u,\rho)$ によって，(3.2.30) つまり，

$$\Omega_{\mathrm{R}}(B) = \exp[V_{\mathrm{R}}\,\sigma(B/V_{\mathrm{R}}, N_{\mathrm{R}}/V_{\mathrm{R}}) + o(V_{\mathrm{R}})] \tag{4.2.6}$$

と書くことができる（ランダウの記号 $o(V_{\mathrm{R}})$ については，1-2-2 節を見よ）。$\widetilde{U} = U_{\mathrm{tot}} - E_i$ として (4.2.6) を用いると，(4.2.3) の右辺の二つの量の比が

$$\begin{aligned}\frac{\Omega_{\mathrm{R}}(\widetilde{U} - V_{\mathrm{R}}\,\delta)}{\Omega_{\mathrm{R}}(\widetilde{U})} &= \exp[V_{\mathrm{R}}\{\sigma(\tilde{u}-\delta,\rho) - \sigma(\tilde{u},\rho)\} + o(V_{\mathrm{R}})]\\ &= \exp[-V_{\mathrm{R}}\left(\frac{\partial}{\partial\tilde{u}}\sigma(\tilde{u},\rho)\,\delta + O(\delta^2)\right) + o(V_{\mathrm{R}})] \ll 1\end{aligned} \tag{4.2.7}$$

を満たすことがわかる。ここで，$\tilde{u} = \widetilde{U}/V_{\mathrm{R}}$, $\rho = N_{\mathrm{R}}/V_{\mathrm{R}}$ とした。最後の評価では，$\partial\sigma(\tilde{u},\rho)/\partial\tilde{u} > 0$ と $\delta > 0$ がともに熱浴の体積 V_{R} に依存しないことに注意し，V_{R} が十分に大きいとした。よって，$\Omega_{\mathrm{R}}(\widetilde{U} - V_{\mathrm{R}}\,\delta)$ は $\Omega_{\mathrm{R}}(\widetilde{U})$ に比べて無視できることになり，$\Omega_i \simeq N_{\mathrm{R}}!\,\Omega_{\mathrm{R}}(U_{\mathrm{tot}} - E_i)$ とできる。この時点で，エネルギー幅を決めていた δ は理論から消えてしまう。もちろん，この量が最終的な答えに残り得ないことは，もともと知っていたわけだが。

次のステップに進むため，(4.2.5) を，

$$p_i \simeq \frac{N_{\mathrm{R}}!\,\Omega_{\mathrm{R}}(U_{\mathrm{tot}} - E_i)}{\sum_{j=1}^{n} N_{\mathrm{R}}!\,\Omega_{\mathrm{R}}(U_{\mathrm{tot}} - E_j)} = \frac{\Omega_{\mathrm{R}}(U_{\mathrm{tot}} - E_i)}{\Omega_{\mathrm{R}}(U_{\mathrm{tot}})}\left\{\sum_{j=1}^{n}\frac{\Omega_{\mathrm{R}}(U_{\mathrm{tot}} - E_j)}{\Omega_{\mathrm{R}}(U_{\mathrm{tot}})}\right\}^{-1} \tag{4.2.8}$$

と書き直す。これから $\Omega_{\mathrm{R}}(U_{\mathrm{tot}} - E_i)/\Omega_{\mathrm{R}}(U_{\mathrm{tot}})$ という量について調べよう。対数をとって E_i についてテイラー展開すると，

$$
\begin{aligned}
\log\frac{\Omega_{\mathrm{R}}(U_{\mathrm{tot}}-E_i)}{\Omega_{\mathrm{R}}(U_{\mathrm{tot}})} &= \log\Omega_{\mathrm{R}}(U_{\mathrm{tot}}-E_i)-\log\Omega_{\mathrm{R}}(U_{\mathrm{tot}}) \\
&= -E_i\left.\frac{\partial}{\partial U}\log\Omega_{\mathrm{R}}(U)\right|_{U=U_{\mathrm{tot}}}+\frac{(E_i)^2}{2}\left.\frac{\partial^2}{\partial U^2}\log\Omega_{\mathrm{R}}(U)\right|_{U=U_{\mathrm{tot}}}+\cdots
\end{aligned}
$$

となる。ここで，$\rho=N_{\mathrm{R}}/V_{\mathrm{R}}$, $u=U_{\mathrm{tot}}/V_{\mathrm{R}}$ として，状態数のふるまいについての (4.2.6) を用いると，

$$
\begin{aligned}
&= -\frac{E_i}{V_{\mathrm{R}}}\frac{\partial}{\partial u}\{V_{\mathrm{R}}\,\sigma(u,\rho)+o(V_{\mathrm{R}})\}+\frac{(E_i)^2}{2(V_{\mathrm{R}})^2}\frac{\partial^2}{\partial u^2}\{V_{\mathrm{R}}\,\sigma(u,\rho)+o(V_{\mathrm{R}})\}+\cdots \\
&= -E_i\frac{\partial}{\partial u}\sigma(u,\rho)+\frac{1}{V_{\mathrm{R}}}\frac{(E_i)^2}{2}\frac{\partial^2}{\partial u^2}\sigma(u,\rho)+\cdots+\frac{o(V_{\mathrm{R}})}{V_{\mathrm{R}}} \qquad (4.2.9)
\end{aligned}
$$

となる。第一項では V_{R} がキャンセルするが，第二項（以降）には $1/V_{\mathrm{R}}$ がかかっている（ここで，$o(V_{\mathrm{R}})$ の u-微分もやはり $o(V_{\mathrm{R}})$ になると仮定した)。よって，V_{R} が大きいとすれば，

$$\log\frac{\Omega_{\mathrm{R}}(U_{\mathrm{tot}}-E_i)}{\Omega_{\mathrm{R}}(U_{\mathrm{tot}})}\simeq-\beta(u,\rho)\,E_i \qquad (4.2.10)$$

あるいは，

$$\frac{\Omega_{\mathrm{R}}(U_{\mathrm{tot}}-E_i)}{\Omega_{\mathrm{R}}(U_{\mathrm{tot}})}\simeq e^{-\beta(u,\rho)\,E_i} \qquad (4.2.11)$$

が得られる。ここに現れた

$$\beta(u,\rho):=\frac{\partial}{\partial u}\sigma(u,\rho)=\left.\frac{\partial}{\partial U}\log\Omega_{\mathrm{R}}(U)\right|_{U=U_{\mathrm{tot}}}>0 \qquad (4.2.12)$$

という量は，これから先，きわめて重要な役割を果たす。

ここで，注目する系はそのままにして，熱浴だけを限りなく大きくする極限を考える。より正確には，$u=U_{\mathrm{tot}}/V_{\mathrm{R}}$ と $\rho=N_{\mathrm{R}}/V_{\mathrm{R}}$ を一定に保ったまま，全エネルギー U_{tot} と熱浴の体積 V_{R} と粒子数 N_{R} を大きくする。すると，上の (4.2.8), (4.2.10), (4.2.11) における $\simeq$ はすべて等式になる。よって，(4.2.11) を (4.2.8) に代入すれば，注目する系がエネルギー固有状態 i をとる確率 p_i は，正確に，

$$p_i^{(\mathrm{can},\beta)}=\frac{e^{-\beta E_i}}{Z(\beta)} \qquad (4.2.13)$$

と書ける[43]。熱浴の状況を変化させることに興味はないので，$\beta(u,\rho)$ を単

43) ここでも，エネルギー固有状態を，確率論での基本状態（2-1-2 節）として扱っている。

に β と書いた。つまり，エネルギー E_i が低いエネルギー固有状態ほど出現する頻度が高いような確率分布になっている。そして，頻度を（相対的に）決めているのは $e^{-\beta E_i}$，つまり無次元化したエネルギー[44] βE_i の指数関数である。$e^{-\beta E_i}$ は，有限温度の物理の一つの本質を表現する量で，**ボルツマン因子** (Boltzmann factor) と呼ばれている。

確率 (4.2.13) の分母に現れた規格化の定数

$$Z(\beta) := \sum_i e^{-\beta E_i} \tag{4.2.14}$$

は，**分配関数** (partition function) と呼ばれている[45]。分配関数はただの規格化定数として現れたのだが，実は，熱力学との関連で深い意義をもつことが明らかになる。これについては 4-3-4 節で論じる。

これまでの導出では，エネルギー固有状態を指定する変数 i は $1,\ldots,n$ の値をとるとしたが，この段階で $n \to \infty$ の極限をとることができる。よって，(4.2.13), (4.2.14) は，和が収束しさえすれば，$i = 1,2,\ldots$ がいくらでも大きな値をとる場合にも成立する。

(4.2.13), (4.2.14) によって，注目する系の平衡状態を記述する一つの確率モデルが得られた。確率分布[46] $\boldsymbol{p}^{(\mathrm{can},\beta)} := (p_i^{(\mathrm{can},\beta)})_{i=1,2,\ldots}$ を**カノニカル分布** (canonical[47] distribution) または**正準分布**と呼ぶ。この分布を整理して普及させたギブスの名前をとって**ギブス分布** (Gibbs distribution) と呼ぶこともある。また，同じものを指して**カノニカルアンサンブル** (canonical ensemble)，**正準集団**ということもある[48]。カノニカル分布は，平衡状態を記述する確率モデルの中でも，もっとも扱いやすいもので，平衡統計力学の主役と言ってもよい。

$\hat{f}$ を任意の物理量とし，エネルギー固有状態 i における $\hat{f}$ の値を f_i とする[49]。明らかに，$\hat{f}$ を確率論の意味での物理量（2-1-2 節）として扱ってよ

44）指数関数の引数はつねに無次元量だったことを思い出そう（1-2-2 節を見よ）。

45）何をどう分配するのか今ひとつわからないのだが，ともかく，これが定番の呼び名だ。

46）この書き方については，(2.1.3) を見よ。

47）93 ページの脚注 21）を見よ。

48）93 ページの脚注 22）を見よ。

49）**進んだ注**：本書では，確率論の意味での物理量と量子力学の物理量（自己共役な演算子）を同じ $\hat{f}$ という記号で表しているが，正確には，両者は同じものではない。規格化されたエネルギー固有状態 φ_i における量子力学の物理量 $\hat{f}$ の期待値を $f_i = \langle \varphi_i, \hat{f}\,\varphi_i \rangle$ とする。この f_i を値にもつのが，ここで考えている（確率論の意味での）物理量 $\hat{f}$ である。つまり，

い。物理量 $\hat{f}$ のカノニカル分布 (4.2.13) による期待値を，

$$\langle \hat{f} \rangle_\beta^{\mathrm{can}} := \sum_i f_i \, p_i^{(\mathrm{can},\beta)} = \frac{1}{Z(\beta)} \sum_i f_i \, e^{-\beta E_i} \qquad (4.2.15)$$

と書く。

カノニカル分布は，物理的に重要で役に立つだけでなく，数学的に見てもきわめて良い性質をもった自然な分布である。そのため，様々な（意外な）方法でカノニカル分布を特徴づけることができる。問題 4.2, 4.5 を見よ。

確率の意味についての注意

(4.2.13) の $p_i^{(\mathrm{can},\beta)}$ は，カノニカル分布（という確率モデル）においてエネルギー固有状態 i が出現する確率である。しかし，$p_i^{(\mathrm{can},\beta)}$ が現実のマクロな系の平衡状態においてエネルギー固有状態 i が出現する確率だと考えるのは正しくない。われわれが（ミクロカノニカル分布，カノニカル分布に代表される）確率モデルを考える際に目指しているのは，あくまで平衡状態におけるマクロな物理量の値を求めることである。確率モデルは，マクロな物理量に対して期待値を対応させるための「(理論的) 装置」としてだけ物理的な意味をもつのだ。

一方，「あるエネルギー固有状態 i が出現する確率」というのはどう考えてもマクロな物理量ではないし，そもそも観測可能な量でさえない[50)]。マクロな系がある定まったエネルギー固有状態 i をとるということを実験的に確認するためには，系を構成する全ての分子の量子状態を精密に知る必要がある。これは，実際問題としても原理的にも全く不可能なことである。さらに，一般のマクロな系においては，個々の i についての確率 $p_i^{(\mathrm{can},\beta)}$ はあまりにも小さくて，物理的に意味のある量とは言えない。

カノニカル分布を用いて計算したマクロな物理量の期待値は，現実の平衡状態での物理量の値と一致するはずだ。しかし，各々のエネルギー固有状態 i についての確率 $p_i^{(\mathrm{can},\beta)}$ の値そのものに物理的な意味はないのである[51)]。

確率論の設定に移行する際に，非対角行列要素 $\langle \varphi_i, \hat{f}\,\varphi_j \rangle$ $(i \neq j)$ についての情報が落とされているのだ。

50) 小さな系で $p_i^{(\mathrm{can},\beta)}$ に物理的な意味をつける方法について 4-3-3 節の最後で議論する。

51) 進んだ注：次の例を見れば「意味のなさ」がはっきりするだろう。たとえば，偶数の

粒子系の場合の注意

注目しているのが，（体積 V の中の）N 個の同種粒子からなる量子系であるときには，エネルギー固有状態の足し上げについて少し注意がいる。

3 章での扱いのように，粒子が互いに区別できるとしてエネルギー固有状態を列挙した場合は，統計力学的な量を求める際に「粒子を区別しない数え方」に移った方が何かと見通しがよい。これは，69 ページの例 3-2-1.c で議論したことと同じである。

「粒子を区別しない数え方」をするには，例 3-2-1.c のときと同様に，エネルギー固有状態についての和 $\sum_i$ を全て $(1/N!)\sum_i$ に置き換えてやればよい。つまり，分配関数の定義 (4.2.14) を

$$Z_{V,N}(\beta)=\frac{1}{N!}\sum_i e^{-\beta E_i} \tag{4.2.16}$$

と変更し（後の便利のため，V, N を添字として書いておいた），期待値の表式 (4.2.15) を

$$\langle\hat{f}\rangle_\beta^{\mathrm{can}} := \frac{1}{Z_{V,N}(\beta)}\,\frac{1}{N!}\,\sum_i f_i\, e^{-\beta E_i} \tag{4.2.17}$$

と変更する。この変更で，物理量の期待値やエネルギー固有状態の出現確率は変わらないことに注意しよう。分配関数だけが変わるのだ。このように分配関数を定義するのが望ましい理由は 5-2-2 節で議論する。

なお，（10 章でするように）量子力学的な同種粒子が区別できないことを最初から取り入れてエネルギー固有状態を求めるなら，$1/N!$ をかける必要はない。分配関数の定義 (4.2.14) と期待値の表式 (4.2.15) が，そのまま使える。

量子力学的な記法

量子力学についての進んだ知識をもっている読者のために，分配関数の定義 (4.2.14) と期待値の表式 (4.2.15) を量子力学の演算子だけを使って書き直しておく。興味（あるいは知識）のない読者はとばして次の節に進んでほしい。

---

i については $p_i=0$，奇数の i については $p_i\simeq 2\,p_i^{(\mathrm{can},\beta)}$ として，確率分布 $\boldsymbol{p}$ を定義する。（特別な保存則などがない限り）マクロな視点からは偶数と奇数の i のエネルギー固有状態の相違を見分けることなどできないから，$\boldsymbol{p}$ を使って計算したマクロな物理量の期待値は，カノニカル分布での期待値と実質的に一致するはずだ。つまり，$\boldsymbol{p}$ も平衡状態を記述する確率モデルを与える。

$\{\xi_i\}_{i=1,2,\ldots}$ をヒルベルト空間 $\mathcal{H}$ の任意の正規直交完全系とするとき，任意の演算子 $\hat{A}$ のトレースを，

$$\mathrm{Tr}[\hat{A}] := \sum_i \langle \xi_i, \hat{A}\,\xi_i \rangle \tag{4.2.18}$$

と定義する。Tr[A] は，正規直交完全系のとり方に依存しない。この記号を用いると，分配関数 (4.2.14) は，ハミルトニアン $\hat{H}$ のみを使って

$$Z(\beta) = \mathrm{Tr}[e^{-\beta \hat{H}}] \tag{4.2.19}$$

と書くことができる。これが，もとの定義 (4.2.14) と一致することは，トレースをとる際に (3.1.2) のエネルギー固有状態 φ_i を用い，

$$\mathrm{Tr}[e^{-\beta \hat{H}}] = \sum_i \langle \varphi_i, e^{-\beta \hat{H}}\, \varphi_i \rangle = \sum_i e^{-\beta E_i} \tag{4.2.20}$$

であることを見ればよい。

同様に，$\hat{f}$ を任意の自己共役演算子とすれば，

$$\langle \hat{f} \rangle_\beta^{\mathrm{can}} = \frac{\mathrm{Tr}[\hat{f}\, e^{-\beta \hat{H}}]}{\mathrm{Tr}[e^{-\beta \hat{H}}]} \tag{4.2.21}$$

が (4.2.15) の期待値の定義と一致することもわかる[52)]。

(4.2.19) や (4.2.21) の表式は，数学的にきれいで，量子論の抽象的な理論の中で用いるには非常に便利である。しかし，これらの表式がいかに簡潔かつ「基本的に」見えようと，「マクロな系のマクロなふるまいを確率モデルで再現する」ための道具であることに変わりはない。

4-2-3　パラメター β の物理的な意味

カノニカル分布 (4.2.13), (4.2.14) で，熱浴の性質を反映するのはパラメター β である。熱浴については，健全な熱力学をもつマクロな系である（つまり，状態数が (3.2.30) のようにふるまう）こと以外に何も仮定していない。つまり，液体窒素，空気，水，鉄の塊（かたまり）といった**多種多様な熱浴がありうるが，それらの性質は β というたった一つのパラメターのみを通して理論に現れる**のである。いうまでもなく，熱力学では，温度 T が熱浴を特徴づけるたった一つのパラメターだから，β は絶対温度 T と深く関係してい

52）**進んだ注**：やはりエネルギー固有状態 φ_i を使って分子のトレースを書き下すと，$\mathrm{Tr}[\hat{f}\, e^{-\beta \hat{H}}] = \sum_i \langle \varphi_i, \hat{f}\, e^{-\beta \hat{H}}\, \varphi_i \rangle = \sum_i \langle \varphi_i, \hat{f}\, \varphi_i \rangle\, e^{-\beta E_i} = \sum_i f_i\, e^{-\beta E_i}$ となり，(4.2.15) と同じ和が得られる。

ると推測される。

一般的に考えていてもこれ以上は進めないので，話を具体的にしよう。熱浴として，もっとも簡単な，相互作用のない N_{R} 個の（単原子）分子からなる系（理想気体）をとる。すると，関数 $\sigma(u,\rho)$ は (3.2.20) という形をしていることがわかっているので，β の定義 (4.2.12) より

$$\beta(u,\rho)=\frac{\partial}{\partial u}\{\rho\log(\alpha\,\rho^{-5/2}\,u^{3/2})\}=\frac{3}{2}\frac{\rho}{u}=\frac{3}{2}\frac{N_{\mathrm{R}}}{U_{\mathrm{tot}}}\tag{4.2.22}$$

となる。U_{tot} はもともと全系のエネルギーだったが，今は，注目している系に比べて熱浴がはるかに大きい極限を考えているので，U_{tot} は熱浴のエネルギーだとしてよい。

絶対温度 T は，マクロな系の熱力学的な性質を通して定まるパラメターであり，ミクロな理論には直接登場しない。絶対温度をマクロに定義する（互いに等価な）方法は色々あるが，もっとも簡単なのは，理想気体を温度計として用いるやり方だ。気体定数 $R\simeq 8.314472$ J/(mol K) を使うと，n モルの（単原子分子からなる）理想気体の平衡状態での全エネルギーを

$$U_{\mathrm{tot}}=\frac{3}{2}nRT\tag{4.2.23}$$

のように絶対温度 T と結びつけることができる。これは，単原子分子理想気体に近い現実の気体の実験結果を理想化して得られた（半）経験事実である。われわれは，(4.2.23) を絶対温度 T の定義と考えることにしよう。さらに，アヴォガドロ定数 $N_{\mathrm{A}}\simeq 6.0221415\times 10^{23}$/mol を使って，$N_{\mathrm{R}}=n\,N_{\mathrm{A}}$ と書き，

$$k:=\frac{R}{N_{\mathrm{A}}}\simeq 1.3806503\times 10^{-23}\ \mathrm{J/K}\tag{4.2.24}$$

により**ボルツマン定数** (Boltzmann constant) を定義すると[53]，(4.2.23) を

$$U_{\mathrm{tot}}=\frac{3}{2}\frac{N_{\mathrm{R}}}{N_{\mathrm{A}}}RT=\frac{3}{2}N_{\mathrm{R}}kT\tag{4.2.25}$$

と書き直すことができる。これを (4.2.22) に代入すると，絶対温度 T とカノニカル分布のパラメター β を結ぶ関係

53）k という文字は，（i, j といっしょに）整数の変数に用いたり，波数に用いたりと，多用されるので，ボルツマン定数を k_{B} と書くこともある。本書では，混乱のおそれがあるときだけ k_{B} と書き，それ以外は単に k と書く。

$$\beta = \frac{1}{kT} \tag{4.2.26}$$

が得られる。

T と β の関係 (4.2.26) は，理想気体の場合に限らず，完全に一般の熱浴について成立しなくてはならない。なぜなら，カノニカル分布 (4.2.13), (4.2.14) は，熱浴がどんなものであろうと β の値さえ同じであれば，注目する系の平衡状態にとって熱浴の果たす役割は全く同じであることを意味している。他方，熱力学の経験事実から熱浴がどんなものであろうと絶対温度 T が等しければ同じ働きをすることがわかっている。これらミクロからの考察とマクロからの経験事実を合わせれば，(4.2.26) は普遍的な関係であり，あらゆるマクロな系（熱浴）について成立することが結論される。

カノニカル分布のパラメター β は，絶対温度 T の逆数に比例することがわかった。これからは，$\beta = (kT)^{-1}$ を**逆温度** (inverse temperature) と呼ぶ。これから見るように（あるいは，カノニカル分布 (4.2.13), (4.2.14) にエネルギーが $e^{-\beta E}$ という形で登場することからわかるように），$\beta^{-1} = kT$ **は温度 T の系におけるミクロなエネルギーの「単位」**とみなすことができる。**ボルツマン定数 k は，マクロなパラメターである絶対温度 T を，ミクロなエネルギー kT に換算するための定数**，すなわち，ミクロとマクロを結ぶ鍵となる定数なのである。

また逆温度 β を定義した (4.2.12) と (4.2.26) を合わせれば，

$$\frac{1}{T} = k\,\frac{\partial}{\partial U}\log\Omega_{V,N}(U) \tag{4.2.27}$$

のように，マクロな系の状態数を使って，絶対温度 T を U, V, N の関数として表現できる（ここで，体積 V，粒子数 N の系の状態数を $\Omega_{V,N}(U)$ と書いた）。**右辺に登場するのは純粋に量子力学的な量とボルツマン定数 k だけであり，それによって，マクロな状態量である絶対温度 T が書けるの**だ。熱力学の関係式 $1/T = \partial S[U,V,N]/\partial U$ と比較すると，(4.2.27) は，エントロピーが $S[U,V,N] = k\log\Omega_{V,N}(U)$ と表されることを示唆する。これが実際に正しいことは，後に，9-2-2 節で詳しく議論する。

4-3　カノニカル分布の基本的な性質

応用を見る前に，カノニカル分布の一般的な性質をいくつか調べておく。これらの性質は，平衡統計力学の基礎理論としても重要だが，それ以上に，実際の問題への応用の際にも威力を発揮する。4-3-1 節でもっとも簡単な二準位系の例を見る。4-3-2 節でエネルギーの期待値とゆらぎについての便利で基本的な表式を導く。4-3-3 節では，カノニカル分布の基本的な応用において不可欠の，独立な部分からなる系の扱いを見る。非常に重要な 4-3-4 節では，カノニカル分布から（温度を制御する）熱力学の形式が導かれることを示す。

4-3-1　二準位系の例

カノニカル分布に慣れるため，考えうるもっとも簡単な例を少し丁寧に見ておこう。

注目する量子系は，$i = 1, 2$ というたった二つのエネルギー固有状態をもつ。それらのエネルギー固有値を E_1, E_2 とし，$E_1 < E_2$ が成り立つとする。このような二準位系として（近似的に）記述できる系は，電子スピン（5-3-1 節を参照），二つの（準）安定な状態をもつ分子など色々ある。ただし，エネルギー固有状態が二つしかない系は，どう考えてもマクロな系ではないので，そのままでは統計力学の対象にはならない。ここでは，一種の数学的な練習問題として簡単な場合を見ていると思えばよい（ただし，このような系を数多く集めたものはマクロな系になる。4-3-3 節を見よ）。

カノニカル分布を応用する際には，まず分配関数 $Z(\beta)$ を求める。定義 (4.2.14) に素直に従えば，この場合は，

$$Z(\beta) = e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} \tag{4.3.1}$$

である。よって，二つのエネルギー固有状態が出現する確率は，(4.2.13) より，それぞれ，

$$\begin{aligned} p_1^{(\mathrm{can},\beta)} &= \frac{e^{-\beta E_1}}{e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}} = \frac{1}{1 + e^{-\beta \mathit{\Delta} E}}, \\ p_2^{(\mathrm{can},\beta)} &= \frac{e^{-\beta E_2}}{e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}} = \frac{e^{-\beta \mathit{\Delta} E}}{1 + e^{-\beta \mathit{\Delta} E}} \end{aligned} \tag{4.3.2}$$

となる。ここで，$\mathit{\Delta} E = E_2 - E_1 > 0$ とおいた。

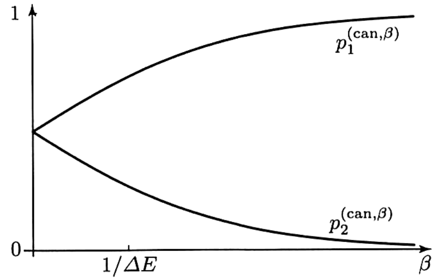


図 4.5 二準位系のカノニカル分布で，二つの状態が出現する確率。十分に低温（$\beta\,\Delta E \gg 1$）では，ほぼ確実に，エネルギーの低い固有状態が出現する。十分に高温（$\beta\,\Delta E \ll 1$）では，二つの状態がほとんど等しい確率で出現する。

温度が低いとき，高いときに，これらの確率がどのようにふるまうかを見よう（図 4.5)。ただし，温度が低いとか高いとかいうときには，扱っている系（あるいは，注目している現象）に応じて，どういう値に比べて高いか低いかを明確にしなくてはならない。この場合は，確率の表式 (4.3.2) に登場する $e^{-\beta\Delta E}$ という形がヒントになる。ここで指数の肩にのっている $\beta\Delta E$ という無次元量が 1 に比べて大きいか小さいかが，系のふるまいを分ける鍵になる。

まず，$\beta\Delta E \gg 1$ としよう。つまり，$kT \ll \Delta E$（あるいは $T \ll \Delta E/k$）ということだから，温度が十分に低い領域である。このとき $e^{-\beta\Delta E} \ll 1$ となることを使うと，(4.3.2) は，

$$p_1^{(\mathrm{can},\beta)} \simeq 1, \qquad p_2^{(\mathrm{can},\beta)} \ll 1 \tag{4.3.3}$$

となる。つまり，系は，ほぼ確実にエネルギー固有状態 $i = 1$ をとることがわかる。温度が非常に低ければ，系はエネルギーのもっとも低い状態をとるということなので，直観的にも納得できるだろう。

次に，$\beta\Delta E \ll 1$ としよう。つまり，$kT \gg \Delta E$（あるいは $T \gg \Delta E/k$）ということだから，温度が十分に高い領域である。このとき $e^{-\beta\Delta E} \simeq 1$ となることを使うと，(4.3.2) は，

$$p_1^{(\mathrm{can},\beta)} \simeq \frac{1}{2}, \qquad p_2^{(\mathrm{can},\beta)} \simeq \frac{1}{2} \tag{4.3.4}$$

となる。つまり，系は，ほぼ等確率で二つのエネルギー固有状態のいずれかをとるのだ。温度が非常に高いときには，系が「熱ゆらぎ」にかき乱されて，全くデタラメの状態をとってしまうと考えればよい。

このように，**低温ではエネルギーがなるべく低いエネルギー固有状態をとろうとし，高温ではデタラメに近い状態をとろうとする**という傾向は，二準位系だけでなく，一般の場合にも見られる。

4-3-2　エネルギーの期待値とゆらぎ

量子力学の枠組みでは，ハミルトニアン $\hat{H}$ はエネルギーに対応する演算子である。同じことだが，統計力学の確率モデルの設定では，$\hat{H}$ はエネルギーに対応する物理量であり，エネルギー固有状態 i において E_i という値をとる。これからは，特に量子論を意識しないかぎり，ハミルトニアン $\hat{H}$ のことを単に「エネルギー」と呼ぶ。

ここでは，一般の系において，エネルギーの期待値とゆらぎについての便利な関係を導いておく。まず，エネルギーの期待値を定義 (4.2.15) に従って書くと，

$$\langle \hat{H} \rangle_\beta^{\mathrm{can}} = \frac{1}{Z(\beta)} \sum_i E_i \, e^{-\beta E_i} \tag{4.3.5}$$

である。ここで，$\partial e^{-\beta E_i}/\partial\beta = -E_i e^{-\beta E_i}$ であることを使い，分配関数の定義 (4.2.14) を思い出すと，(4.3.5) を，

$$\langle \hat{H} \rangle_\beta^{\mathrm{can}} = -\frac{1}{Z(\beta)} \frac{\partial}{\partial\beta} \sum_i e^{-\beta E_i} = -\frac{1}{Z(\beta)} \frac{\partial}{\partial\beta} Z(\beta) \tag{4.3.6}$$

と書くことができる。面白いことに，もともとの和の外にくくり出せなかった E_i を，$-\partial/\partial\beta$ という微分に置き換えることで，くくり出せたのである。これは，対数の微分にまとめられる形なので，エネルギーの期待値について

$$\langle \hat{H} \rangle_\beta^{\mathrm{can}} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \log Z(\beta) \tag{4.3.7}$$

が得られた。この表式は，4-3-4 節でカノニカル分布の形式と熱力学を関連させる際に，重要な役割を果たす。実用的にも，エネルギーの期待値を計算する機会はきわめて多く，その際には (4.3.7) を用いるのが（多くの場合）もっとも能率的だ。なお，分配関数の定義として (4.2.16) を使ってい

ても，$1/N!$ の因子は対数をとって微分すれば消えるので，(4.3.7) がそのまま成り立つ。

次に，期待値ほどは役に立たないが，エネルギーのゆらぎの表式も導いておく。ゆらぎ（標準偏差）の定義 (2.2.5) をそのまま用いれば，カノニカル分布におけるエネルギー $\hat{H}$ のゆらぎは，

$$\sigma_\beta^{\mathrm{can}}[\hat{H}] = \sqrt{\langle \hat{H}^2 \rangle_\beta^{\mathrm{can}} - (\langle \hat{H} \rangle_\beta^{\mathrm{can}})^2} \tag{4.3.8}$$

である。(4.3.5), (4.3.6) と同じようにして $\langle \hat{H}^2 \rangle_\beta^{\mathrm{can}}$ の表式を変形すると，

$$\langle \hat{H}^2 \rangle_\beta^{\mathrm{can}} = \frac{1}{Z(\beta)} \sum_i (E_i)^2 \, e^{-\beta E_i} = \frac{1}{Z(\beta)} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \sum_i e^{-\beta E_i} = \frac{Z''(\beta)}{Z(\beta)} \tag{4.3.9}$$

となる。β での微分をプライム（$'$）で表した。よって，(4.3.6) の結果と合わせて，分散（(4.3.8) の平方根の中身）は，

$$\begin{aligned} \langle \hat{H}^2 \rangle_\beta^{\mathrm{can}} - (\langle \hat{H} \rangle_\beta^{\mathrm{can}})^2 &= \frac{Z''(\beta)}{Z(\beta)} - \left(\frac{Z'(\beta)}{Z(\beta)} \right)^2 = \frac{Z(\beta)\, Z''(\beta) - \{Z'(\beta)\}^2}{\{Z(\beta)\}^2} \\ &= \left(\frac{Z'(\beta)}{Z(\beta)} \right)' = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \log Z(\beta) \end{aligned} \tag{4.3.10}$$

と表される。よって，エネルギーのゆらぎについても，簡潔な一般的表式

$$\sigma_\beta^{\mathrm{can}}[\hat{H}] = \sqrt{\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \log Z(\beta)} \tag{4.3.11}$$

が得られた。

ところで，(4.3.7) と (4.3.11) を使うと，熱容量（エネルギーの期待値の温度微分）とエネルギーのゆらぎを結びつける

$$\begin{aligned} C(T) := \frac{d}{dT} \langle \hat{H} \rangle_\beta^{\mathrm{can}} &= \frac{d\beta}{dT} \frac{d}{d\beta} \langle \hat{H} \rangle_\beta^{\mathrm{can}} = \frac{1}{kT^2} \frac{d^2}{d\beta^2} \log Z(\beta) \\ &= \frac{1}{kT^2} (\sigma_\beta^{\mathrm{can}}[\hat{H}])^2 \end{aligned} \tag{4.3.12}$$

という関係が得られる（もちろん $\beta = (kT)^{-1}$ を使った）。ギブスが 1902 年の本で導出し，その直後に（ギブスの仕事を知らず）アインシュタインが再導出した重要な結果だ。熱容量 $C(T)$ は，「系の温度をわずかに変えたときエネルギーがどれくらい変化するか」を表す量である。このような，外の条件の変化に対する系の反応（あるいは，応答）を表す量を，一般に，**応答係数** (response coefficient) と呼ぶ。(4.3.12) は，温度変化に対するエネル

ギーの応答が，もとの平衡状態でのエネルギーの分散（ゆらぎの二乗）と比例していることを表す。もともとゆらぎが大きいときは応答も大きく，もともとゆらぎが小さいときには応答も小さいのだ。これは，平衡統計力学の様々な局面に現れる**ゆらぎと応答の関係** (fluctuation-response relation) あるいは**揺動応答関係**の一例である[54]。

4-3-3　独立な部分からなる系

カノニカル分布の枠組みでは，**量子力学的に独立な部分からなる系は，確率モデルとしても独立な部分からなる系として扱える**。これはカノニカル分布の大いに便利な点である。以下，詳しく見ていこう。

系 1 と系 2 と呼ぶ二つの部分からなる量子系がある。系 1 のエネルギー固有状態は $i = 1, 2, \ldots$ という変数で指定され，対応するエネルギー固有値は $E_i^{(1)}$ である。同様に，系 2 のエネルギー固有状態は $j = 1, 2, \ldots$ という変数で指定され，対応するエネルギー固有値は $E_j^{(2)}$ である。二つの部分の間には，全く相互作用がないとする。すると，全系のエネルギー固有状態は (i, j) という二つの変数の組で指定され，対応するエネルギー固有値は $E_i^{(1)} + E_j^{(2)}$ である。

今，図 4.6 のように，全系が逆温度 β の熱浴と接して平衡にある。この状況をカノニカル分布で扱おう。

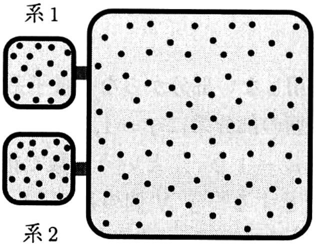


図 4.6　互いに相互作用しない二つの量子系が共通の熱浴に接している。このような平衡状態をカノニカル分布で取り扱うと，二つの系は，確率の意味でも「独立な部分」として扱える。

54)　なお，現実のマクロな系では，熱容量は測定できるが，エネルギーのゆらぎを直接測ることはできない。(4.3.12) は実測できる熱容量をカノニカル分布でのゆらぎと結びつけるための関係と見ることができる。

まず，分配関数 (4.2.14) を求める。すべての組 (i,j) について足し上げるのは，i と j それぞれを足し上げることと同じだから，

$$Z(\beta) = \sum_{(i,j)} e^{-\beta(E_i^{(1)}+E_j^{(2)})} = \sum_i \sum_j e^{-\beta E_i^{(1)}}\, e^{-\beta E_j^{(2)}}$$
$$= \left(\sum_i e^{-\beta E_i^{(1)}}\right)\left(\sum_j e^{-\beta E_j^{(2)}}\right) = Z_1(\beta)\, Z_2(\beta) \qquad (4.3.13)$$

のように，系 1，系 2 それぞれを単独に扱った分配関数の積が現れる。また，状態の出現する確率 (4.2.13) も，

$$p_{(i,j)}^{(\mathrm{can},\beta)} = \frac{e^{-\beta(E_i^{(1)}+E_j^{(2)})}}{Z(\beta)} = \frac{e^{-\beta E_i^{(1)}}}{Z_1(\beta)}\,\frac{e^{-\beta E_j^{(2)}}}{Z_2(\beta)} = p_i^{(\mathrm{can},\beta;1)}\, p_j^{(\mathrm{can},\beta;2)} \qquad (4.3.14)$$

のように，系 1，系 2 それぞれについてのカノニカル分布の確率の積になる。これは，31 ページの定義 2.1 にある，確率的な系における「二つの部分の独立性」そのものである。

よって，2-1-3 節で見た性質が全てそのまま成立する。たとえば，$\hat{f}$ が系 1 のみに依存する物理量で，$\hat{g}$ が系 2 のみに依存する物理量なら，

$$\langle \hat{f} \rangle_\beta^{\mathrm{can}} = \langle \hat{f} \rangle_\beta^{\mathrm{can},1}, \qquad \langle \hat{f}\,\hat{g} \rangle_\beta^{\mathrm{can}} = \langle \hat{f} \rangle_\beta^{\mathrm{can},1}\,\langle \hat{g} \rangle_\beta^{\mathrm{can},2} \qquad (4.3.15)$$

が成り立つ。ここで，$\langle\cdots\rangle_\beta^{\mathrm{can},1}$（あるいは，$\langle\cdots\rangle_\beta^{\mathrm{can},2}$）は，系 1（あるいは，系 2）のみを考えたときのカノニカル分布の期待値である。

N 個の部分からなる系

N 個の互いに相互作用しない部分からなる量子系の平衡状態についても，同じことがいえる。N 個の部分系に $j = 1, 2, \ldots, N$ と番号をふる。系 j のエネルギー固有状態が $i_j = 1, 2, \ldots$ という変数で指定され，対応するエネルギー固有値が $E_{i_j}^{(j)}$ だとする[55]。N 個の系が互いに相互作用しなければ，全系のエネルギー固有状態は N 個の変数の組 $\boldsymbol{i} = (i_1, i_2, \ldots, i_N)$ で指定され，対応するエネルギー固有値は，$E_{\boldsymbol{i}} = \sum_{j=1}^{N} E_{i_j}^{(j)}$ となる。

この系の逆温度 β の平衡状態をカノニカル分布で記述する。二つの系の場合と同様にして，全系の分配関数が

$$Z(\beta) = \prod_{j=1}^{N} Z_j(\beta) \qquad (4.3.16)$$

55）ここでの変数の使い方は 2-1-3 節と同じである。

のように，各々の部分の分配関数の積になること，そして，全系の任意の状態 $\boldsymbol{i}=(i_1,i_2,\ldots,i_N)$ が出現する確率が，

$$p_{\boldsymbol{i}}^{(\mathrm{can},\beta)}=\prod_{j=1}^{N}p_{i_j}^{(\mathrm{can},\beta;j)} \tag{4.3.17}$$

のように各々の部分系の確率の積に分離することが示される。つまり，確率的な系として見ても，これら N 個の部分系を独立した系として扱ってよい。よって，$j\neq k$ のとき，$\hat{f}$ が系 j のみに依存する物理量で，$\hat{g}$ が系 k のみに依存する物理量なら，

$$\langle\hat{f}\rangle_\beta^{\mathrm{can}}=\langle\hat{f}\rangle_\beta^{\mathrm{can},j},\qquad\langle\hat{f}\,\hat{g}\rangle_\beta^{\mathrm{can}}=\langle\hat{f}\rangle_\beta^{\mathrm{can},j}\,\langle\hat{g}\rangle_\beta^{\mathrm{can},k} \tag{4.3.18}$$

が成り立つ。もちろん，$\langle\cdots\rangle_\beta^{\mathrm{can},j}$ は，系 j のみを考えたときのカノニカル分布の期待値である。(4.3.18) は実際の問題を解く際に役に立つ。

特に，N 個の部分がすべて対等な場合を見ておこう。確率論で大数の法則を扱った 2-2-3 節と同じ設定である。ここでも，$\hat{f}$ を単独の系の物理量とし，系 j における対応する物理量を $\hat{f}_j$ と書く。(2.2.23) のように，算術平均 $\hat{m}=N^{-1}\sum_{j=1}^{N}\hat{f}_j$ によって全系の物理量 $\hat{m}$ を定義する。すると，(2.2.24) で示したように，

$$\langle\hat{m}\rangle_\beta^{\mathrm{can}}=\langle\hat{f}\rangle_\beta^{\mathrm{can}},\qquad\sigma_\beta^{\mathrm{can}}[\hat{m}]=\frac{\sigma_\beta^{\mathrm{can}}[\hat{f}]}{\sqrt{N}} \tag{4.3.19}$$

が成り立つ（右辺は単独の系における期待値とゆらぎ）。つまり，**算術平均 $\hat{m}$ の期待値は単独の系での $\hat{f}$ の期待値に等しく，N が大きければ $\hat{m}$ のゆらぎは無視できる**。この結果は多くの応用問題においてきわめて有用である。

小さな系の扱いについての注意

4-2 節のカノニカル分布の導出では，注目する系も十分に大きなマクロな量子系であることを仮定した。とはいえ，導出されたカノニカル分布の表式 (4.2.13), (4.2.14) そのものは，系がマクロでないときにも数学的にはきちんと定義されている。われわれも 4-3-1 節では，考えうるもっともミクロな系である二準位系にカノニカル分布を適用してしまった。このような小さな系でのカノニカル分布に物理的な意味をもたせる方法を議論しよう。

一般的な問題を扱ってもさほど得るところはないので，4-3-1 節の二準位系を例にとって議論を進める（一般化はほぼ自明である）。カノニカル分布

を適用することで，(4.3.2) のように二つの準位が出現する確率が求められた。しかし，この確率が何を意味しているのか，すぐにはわからない。そもそも，二準位系にはマクロな平衡状態など存在しないので，カノニカル分布を使う意味さえ明確ではないのだ。

そこで，今までとそっくり同じ二準位系を N 個，集めて作った系を考える。ただし，異なった二準位系の間には相互作用はないとし，N は非常に大きな数とする。このような系は，マクロな系だから，カノニカル分布を使って平衡状態のマクロな性質を調べることができる。

また，こうして得られるのは「独立な部分からなる系」だから，平衡状態では，N 個の部分が独立に確率 $p_1^{(\mathrm{can},\beta)}$, $p_2^{(\mathrm{can},\beta)}$ で状態 1 と状態 2 をとる。これは，まさに 2-2-3 節で大数の法則を議論した際の設定そのものである。N 個の部分系のうち状態 1 にいる系の個数を $\hat{N}_1$，状態 2 にいる系の個数を $\hat{N}_2$ とする（もちろん，これらは定数ではなく，物理量)。大数の法則 (2.2.27) を物理的な言葉で書けば，$N \gg 1$ ならば，きわめて 1 に近い確率で，

$$\frac{\hat{N}_1}{N} \simeq p_1^{(\mathrm{can},\beta)}, \qquad \frac{\hat{N}_2}{N} \simeq p_2^{(\mathrm{can},\beta)} \tag{4.3.20}$$

が成り立つということだ。系の個数の比率 $\hat{N}_1/N$, $\hat{N}_2/N$ は実験的にも観測しうる量だから，これによって，確率 $p_1^{(\mathrm{can},\beta)}$, $p_2^{(\mathrm{can},\beta)}$ は明確な物理的な意味をもつことになる[56]（関連する話題が問題 4.6 にある)。

4-3-4 熱力学とのつながり

最後に，カノニカル分布が（温度を制御した）熱力学の形式を完全に再現することを，詳しく見ておこう。4-1-5 節でも強調したことだが，熱力学の構造を再現することは，統計力学が意味をもつための必須の条件である。

温度を制御する設定の熱力学では，ヘルムホルツ[57]**の自由エネルギー** (Helmholtz free energy) $F_{\mathrm{TD}}[T;V,N]$ が，平衡状態についての全ての情報をもった完全な熱力学関数になる[58]。ここでは，ヘルムホルツの自由エネ

56) 108 ページで注意したように，i がマクロな量子系の（ミクロに見た）エネルギー固有状態を表す場合には，その確率 $p_i^{(\mathrm{can},\beta)}$ は決して観測できないし，物理的な意味ももたない。

57) Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (1821–1894) ドイツの科学者。家庭の事情もあって医学を学んだが，生理学，物理学，数理物理学の多方面で重要な業績をあげた。エネルギー保存則を最初に定式化した一人である。

58) 詳しくは 9-1 節を参照。完全な熱力学関数（ギブスは「基本関係式」と呼んだ）の概

ルギーが，カノニカル分布の規格化因子として登場した分配関数 $Z(\beta)$ と簡単な関係 (4.3.26) で結ばれていることを見る。

熱力学におけるヘルムホルツの自由エネルギー

準備として，熱力学でのヘルムホルツの自由エネルギーの位置づけを明確にしておこう。

単一の物質からなる系を考え，温度 T，体積 V，粒子数 N の平衡状態を $(T;V,N)$ と書く。ヘルムホルツの自由エネルギー $F_{\mathrm{TD}}[T;V,N]$ は T について上に凸，V, N について下に凸な関数である（凸関数については，付録 B-1 を見よ）。また，任意の $\lambda>0$ について

$$F_{\mathrm{TD}}[T;\lambda V,\lambda N]=\lambda\, F_{\mathrm{TD}}[T;V,N] \tag{4.3.21}$$

が成り立つという**示量性** (extensivity) をもっている。

系が平衡状態 $(T;V,N)$ にある。系を温度 T の環境に置いたまま，体積をきわめてゆっくりと V から V' まで変化させる。たとえば，気体の入ったシリンダーにはめたピストンを動かすことを考えればよい（図 4.7)。これによって，系は新たな平衡状態 $(T;V',N)$ に移る。この一連の過程を，$(T;V,N)$ から $(T;V',N)$ への等温準静操作という。この際，体積を変化させるために外界から行なった仕事の総量を W とする。**熱力学の第二法則** (the second law of thermodynamics) によると，仕事 W は，体積を変化させる細かいやり方にはよらず，

$$W=F_{\mathrm{TD}}[T;V',N]-F_{\mathrm{TD}}[T;V,N] \tag{4.3.22}$$

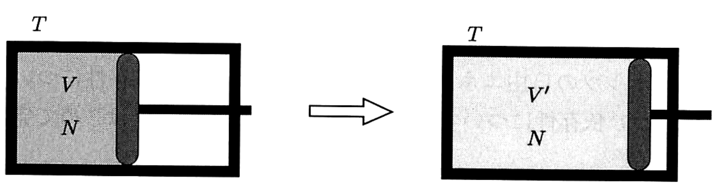


図 4.7 等温準静操作の例。温度 T の環境の下で，N 分子の気体が入ったシリンダーの体積を，ピストンをゆっくりと動かして，V から V' まで変化させる。

念については，たとえば，[5, 6, 7] なども見よ。この節では，純粋に熱力学の量に TD (thermodynamics) という添字をつける。

と書ける。この関係によって，$F_{\mathrm{TD}}[T;V,N]$ の V 依存性が決定される。

特に変化が微小で $V' = V + \varDelta V$ のときには，操作に必要な仕事 $\varDelta W$ は，(4.3.22) より

$$\begin{aligned}\varDelta W &= F_{\mathrm{TD}}[T;V+\varDelta V,N] - F_{\mathrm{TD}}[T;V,N] \\ &= \varDelta V \frac{\partial}{\partial V} F_{\mathrm{TD}}[T;V,N] + O((\varDelta V)^2)\end{aligned} \tag{4.3.23}$$

となる。微小仕事についての (4.3.23) が与えられれば，これを積分してもとの (4.3.22) を導くことができる。また平衡状態 $(T;V,N)$ での系の圧力を $P(T;V,N)$ とすれば，力学的な仕事についての考察から $\varDelta W = -P(T;V,N)\,\varDelta V + O((\varDelta V)^2)$ である[59]。(4.3.23) と比較すれば，圧力の表式

$$P(T;V,N) = -\frac{\partial F_{\mathrm{TD}}[T;V,N]}{\partial V} \tag{4.3.24}$$

が得られる。

まとめれば，$F_{\mathrm{TD}}[T;V,N]$ の V 依存性は，体積変化の際の仕事，特に圧力から決定される。より複雑な示量変数の組 X をもつ一般の熱力学的な系でも，ヘルムホルツの自由エネルギー $F_{\mathrm{TD}}[T;X]$ の X 依存性は，X を様々に変化させる等温準静操作での仕事から決定される[60]。

$F_{\mathrm{TD}}[T;V,N]$ の T 依存性を決める方法はいくつかあるが，**ギブス・ヘルムホルツの関係式** (Gibbs-Helmholtz relation)

$$U(T;V,N) = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F_{\mathrm{TD}}[T;V,N]}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial \beta}\{\beta\, F_{\mathrm{TD}}[T;V,N]\} \tag{4.3.25}$$

を使うのが見通しがよい（もちろん二つ目の等号を示すのに $\beta = (kT)^{-1}$ を使う）。$U(T;V,N)$ は平衡状態 $(T;V,N)$ における系の（内部）エネルギー[61]である。

ヘルムホルツの自由エネルギー $F_{\mathrm{TD}}[T;V,N]$ は，V 依存性についての (4.3.24) と T 依存性についての (4.3.25) の両方があって，はじめて完全に決定される[62]。

59） これは熱力学の初歩だが，念のため。ピストンの断面積を A とし，移動距離を $\varDelta\ell$ とする。ピストンを押す力は $F = PA$ だから，移動の向きを考えると，仕事は $-F\,\varDelta\ell = -P\,A\,\varDelta\ell = -P\,\varDelta V$ である。

60） 126 ページの脚注 68）を見よ。

61） 単に「エネルギー」と呼べばいいのだが，熱力学では「内部エネルギー」という言い方をすることもある。

62） 粒子数 N を変化させる操作はあり得ないので，N 依存性を操作的に決めることは

ヘルムホルツの自由エネルギーの表現

ここから，統計力学的な考察に移ろう。上で考えた系を，体積 V の中に N 個の同種粒子のある量子系としてモデル化する。ハミルトニアンは何でもよいが，たとえば，3-2-2 節で見たような一般的な相互作用をもつハミルトニアンを想定すればいいだろう。この系の平衡状態を，カノニカル分布で記述する。分配関数は，(4.2.16) のように，$Z_{V,N}(\beta) = (1/N!)\sum_i e^{-\beta E_i}$ である。

以下で示すように，この系のヘルムホルツの自由エネルギーを，分配関数を使って

$$F(\beta, V, N) = -\frac{1}{\beta}\log Z_{V,N}(\beta) \tag{4.3.26}$$

と表現できる。前についた $-\beta^{-1}$ は単なる次元と負号を合わせるためのファクターだから[63]，本質的には，**カノニカル分布の規格化因子である分配関数の対数をとると，ヘルムホルツの自由エネルギーが得られる**といってよい。これは驚くべき偶然のように思えるだろうが，実は，統計力学と熱力学の美しい対応関係の一つの現れなのである。この対応関係については，9 章で議論する。

以下では，ヘルムホルツの自由エネルギーのミクロな表現 (4.3.26) が成り立つことを示す。そのためには，(4.3.26) の $F(\beta, V, N)$ が上に述べた V 依存性と T 依存性の両方を再現することを見ればいい[64]。

温度依存性

まず，T 依存性 (4.3.25) について考える。これは，**マクロに見た平衡状態のエネルギー U が統計力学ではエネルギーの期待値 $\langle \hat{H} \rangle_\beta^{\mathrm{can}}$ に対応する**ことを認めれば[65]，以前の結果からすぐに導かれる。

エネルギーの期待値を分配関数で表す (4.3.7) に，$F(\beta, V, N)$ の表式

できない。しかし，示量性 (4.3.21) を要請することで，N 依存性も完全に決まる。この点については，5-2-2 節で「ギブスのパラドックス」との関連で議論する。

63）このファクターを忘れてしまったら，エネルギー固有状態が一つしかない自明な系を考えればよい。エネルギー固有状態が一つだから $Z(\beta) = \exp[-\beta E]$ であり，また，自由エネルギーはエネルギーに一致するはず。$\log Z(\beta) = -\beta E$ だから，これに $-\beta^{-1}$ をかければエネルギー（自由エネルギー）が得られる。

64）前の脚注 62）でも述べたように，N 依存性は本質的ではない。

65）熱力学のエネルギーとマクロな量子系のエネルギーが対応することを認めた以上，これは必然である。

(4.3.26) を代入すると，

$$U = \langle \hat{H} \rangle_{\beta}^{\text{can}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_{V,N}(\beta) = \frac{\partial}{\partial \beta} \{\beta F(\beta, V, N)\} \qquad (4.3.27)$$

が得られる。これは，ギブス・ヘルムホルツの関係式 (4.3.25) そのものである。

操作における仕事

今度は，V 依存性 (4.3.24) である。これを考えるためには，系の体積を変える操作を，ミクロな力学の中で定式化しなくてはいけない。だが，実際にピストンを動かすといった荒々しい操作をミクロな力学と統計力学だけで表現するのはきわめて困難（あるいは，不可能）である。

ここでも，熱力学的な経験事実を拠り所にして困難を回避しよう。平衡状態 $(T; V, N)$ が与えられれば，その圧力 $P(T; V, N)$ は確定した熱力学的な量であり，系の体積をどのように変化させて測定しても同じ圧力の値が得られることが経験的にわかっている。それならば，（多少現実的でなくても）理論的に取り扱いやすい方法で体積を変化させて圧力を測っても，やはり同じ圧力 $P(T; V, N)$ が得られるはずだ。

ここでは，以下のような「上品な」やり方で体積を変化させる。まず，系の壁の一つを，単なる境界条件ではなく，図 4.8 のような急激に立ち上がるポテンシャルから決まる外力によって表現する。系の体積を変化させるときは，図に示したように，ポテンシャル全体をわずかに平行移動してやればよい[66]。

ポテンシャルから決まる体積がちょうど V のときの全系のハミルトニアンを $\hat{H}(V)$ としよう。もちろん，$\hat{H}(V)$ には，壁のポテンシャルの他に，粒子間の相互作用や粒子の運動エネルギーが含まれている。ハミルトニアン $\hat{H}(V)$ に対応する分配関数を $Z_{V,N}(\beta)$ とし，逆温度 β でのカノニカル分布の期待値を $\langle \cdots \rangle_{\beta,V}^{\text{can}}$ と書く。

今，系がハミルトニアン $\hat{H}(V)$ と逆温度 β で決まる平衡状態にあるとしよう。ここで，壁のポテンシャルを図 4.8 のようにわずかに素早く変化させ，系の体積を V から $V + \Delta V$ に変える。このとき，変化が十分に素早いために，系の状態はポテンシャルの変化にはすぐには追いつかないとしよう。すると，この変化のために外からする仕事は，

66) 壁をポテンシャルにしてしまったことで，壁の位置は正確には確定しなくなる。それでも，壁の移動距離と体積の変化は確定するので，ここでの議論に問題は生じない。

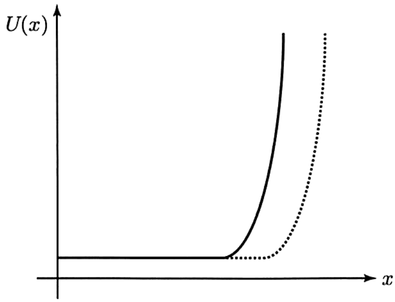


図 4.8　三次元空間のデカルト座標を (x,y,z) と書く。一辺が L の立方体の中の系を考える。$x=L$（近辺）の壁を，図の実線のような，x のみに依存し $x \gtrsim L$ で急激に立ち上がるポテンシャルから決まる外力によって表現する。粒子は $x \simeq L$ で反射されるから，これで壁の役割を果たす。体積を微小に変化させるときは，図の点線のように，ポテンシャルを微小距離 $\Delta\ell$ だけ平行移動する。これで，系の実質の体積は $L^2\,\Delta\ell$ だけ増加する。

$$\Delta W = \left\langle \hat{H}(V+\Delta V) - \hat{H}(V) \right\rangle_{\beta,V}^{\mathrm{can}} = \Delta V \left\langle \frac{d\hat{H}(V)}{dV} \right\rangle_{\beta,V}^{\mathrm{can}} + O((\Delta V)^2) \tag{4.3.28}$$

と書ける[67]。ハミルトニアンの差 $\hat{H}(V+\Delta V)-\hat{H}(V)$ が力学的な仕事を表し，それを初期状態において平均したのである（問題 4.7 を参照）。

(4.3.28) を圧力の定義 $\Delta W = -P\,\Delta V + O((\Delta V)^2)$ と見比べれば，

$$P(T;V,N) = -\left\langle \frac{d\hat{H}(V)}{dV} \right\rangle_{\beta,V}^{\mathrm{can}} \tag{4.3.29}$$

という表式が得られる。圧力を，$-d\hat{H}(V)/dV$ という量の期待値で表現するという，面白い関係式である（問題 4.8 を参照）。

ここに登場したハミルトニアンの微分の期待値を，(4.3.7) を導いたのと同じ精神で変形しよう。そのため $\hat{H}$ のエネルギー固有値を $E_i(V)$ とし，これは V のなめらかな関数だと仮定する。期待値の定義 (4.2.17) に従って計算すると，

67）**進んだ注**：いかに素早く操作を行なってもミクロに見た系の状態はたちまち変化するだろう。ここでは，$\hat{H}(V+\Delta V)-\hat{H}(V)$ が十分にマクロな物理量とみなせると仮定し，その期待値は状態の些細な変化には依存しないことを使っている。物理量 $\hat{H}(V+\Delta V)-\hat{H}(V)$ にこのような性質をもたせるためにも，体積を「上品に」変化させる必要があるのだ。

$$\left\langle \frac{d\hat{H}(V)}{dV} \right\rangle_{\beta,V}^{\mathrm{can}} = \frac{1}{Z_{V,N}(\beta)} \frac{1}{N!} \sum_i \left\{ \frac{dE_i(V)}{dV} \right\} e^{-\beta E_i(V)}$$
$$= \frac{1}{Z_{V,N}(\beta)} \left(-\frac{1}{\beta}\right) \frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{N!} \sum_i e^{-\beta E_i(V)}$$
$$= -\frac{1}{\beta\, Z_{V,N}(\beta)} \frac{\partial}{\partial V} Z_{V,N}(\beta) = \frac{\partial}{\partial V}\left(-\frac{1}{\beta} \log Z_{V,N}(\beta)\right)$$
$$= \frac{\partial F(\beta, V, N)}{\partial V} \tag{4.3.30}$$

が得られる。最後は，もちろん (4.3.26) の表式を使った。これを (4.3.29) に代入すれば，目標だった，圧力とヘルムホルツの自由エネルギーを結びつける式 (4.3.24) が得られる。同じことだが，自由エネルギーを使わずに，

$$P(\beta, V, N) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \log Z_{V,N}(\beta) \tag{4.3.31}$$

のように，分配関数から圧力を求めてもよい。

こうして，(4.3.26) がヘルムホルツの自由エネルギーのミクロな表式を与えることが，温度依存性と，操作における仕事の表式の両方を確認することで，確実に示された[68]。凸性や示量性 (4.3.21) も示すことができるが，これらについては，9 章の一般論の中で見ることにする（ただし，問題 4.9 を見よ）。

エントロピー

ヘルムホルツの自由エネルギー $F(\beta, V, N)$ の表式 (4.3.26) が得られたので，エントロピー

$$S(\beta, V, N) := -\frac{\partial F(\beta, V, N)}{\partial T} \tag{4.3.32}$$

も統計力学的に定義されたことになる。当然だが，

$$S(\beta, V, N) = \frac{1}{T}\left\{ \langle \hat{H} \rangle_{\beta,V,N}^{\mathrm{can}} - F(\beta, V, N) \right\} \tag{4.3.33}$$

という（熱力学でよく知られた）関係も自動的に成り立つ。

---

68) **進んだ注**：より一般的な設定では，示量変数の組 X を用いて平衡状態を $(T; X)$ のように指定する。等温準静操作 $(T; X) \to (T; X')$ において外から行なう仕事 W は，ヘルムホルツの自由エネルギー $F[T; X]$ を使って，$W = F[T; X'] - F[T; X]$ と書ける（(4.3.22) の一般化）。これを統計力学的に示すためには，やはり X をパラメターにもつハミルトニアン $\hat{H}(X)$ を考え，上と同じように仕事を計算すればよい（(4.3.30) の式変形は一般化がしやすい形に書いておいた)。この際，X の変化に対応する「力」$\langle d\hat{H}(X)/dX \rangle$（$X$ が多成分なので，この微分はグラディエントと解釈する）がマクロな物理量に対応すると仮定する必要がある。

このように自由エネルギーを経由して定義したエントロピーを，カノニカル分布 $p_i^{(\mathrm{can},\beta)}$ だけを使って，

$$S(\beta,V,N)=-k\sum_i p_i^{(\mathrm{can},\beta)}\log p_i^{(\mathrm{can},\beta)}-k\log N! \tag{4.3.34}$$

と書くこともできる。右辺の第一項は，ギブスエントロピーと呼ばれているが，興味深いことに，情報理論におけるシャノンエントロピー（問題 2.5）と全く同じ形をしている。第二項の $k\log N!$ は，異なった粒子が（ミクロには）区別できるとしたために現れたもので，多粒子系を完全に量子力学的に扱うときには現れない。以上の三つの表式の関係については，問題 4.2 を見よ。

体積を大きくする極限

上と同様に，体積 V，粒子数 N の系の分配関数を $Z_{V,N}(\beta)$ と書き，対応する（統計力学の）ヘルムホルツの自由エネルギーを $F(\beta,V,N)=-\beta^{-1}\log Z_{V,N}(\beta)$ とする。

熱力学の自由エネルギーの示量性 (4.3.21) を利用して，単位体積あたりの自由エネルギーを

$$\frac{1}{V}F_{\mathrm{TD}}[T;V,N]=F_{\mathrm{TD}}\left[T;1,\frac{N}{V}\right]=:f_{\mathrm{TD}}(T,\rho) \tag{4.3.35}$$

と定義できる。これは，温度 T と密度 ρ の関数になる。

これにならえば，統計力学の自由エネルギーについても，$\rho=N/V$ を一定に保った極限

$$f(\beta,\rho):=\lim_{V\nearrow\infty}\frac{1}{V}F(\beta,V,N)=-\lim_{V\nearrow\infty}\frac{1}{V\beta}\log Z_{V,N}(\beta) \tag{4.3.36}$$

によって，単位体積あたりの自由エネルギーが定義できると期待される。実際，75 ページの定理 3.1 と同じ条件のもとで，極限 (4.3.36) が存在することが厳密に証明できる（330 ページの定理 9.2）。また，それ以外にも様々な具体的なモデルについて，極限 (4.3.36) の存在が証明されている。

(4.3.36) を，物理的なことばで言いかえれば，体積 V が十分に大きいときには，ヘルムホルツの自由エネルギーが，

$$F(\beta,V,V\rho)=V\,f(\beta,\rho)+o(V) \tag{4.3.37}$$

のようにふるまうということだ（ランダウの記号 $o(V)$ については，1-2-2 節を見よ）。この形を認めて，エネルギーの期待値とゆらぎのふるまいを調べてみよう。

体積を大きくすることを考えて，エネルギー密度を表す物理量を $\hat{\epsilon} := \hat{H}/V$ としよう。すると，エネルギーの期待値と分配関数の関係 (4.3.7)，自由エネルギーの表式 (4.3.26)，そして，(4.3.37) より

$$\langle\hat{\epsilon}\rangle_\beta^{\mathrm{can}} = -\frac{1}{V}\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z_{V,N}(\beta) = \frac{\partial}{\partial\beta}\{\beta\, f(\beta,\rho)\} + \frac{o(V)}{V} \simeq \frac{\partial}{\partial\beta}\{\beta\, f(\beta,\rho)\} \tag{4.3.38}$$

を得る[69)]。具体的な値はわからないが，ともかく，期待値 $\langle\hat{\epsilon}\rangle_\beta^{\mathrm{can}}$ は体積 V によらないことがわかる。

次に，同じ量のゆらぎを調べる。エネルギーのゆらぎについての一般の式 (4.3.11) を使って，(4.3.38) と同様に評価すると，

$$\sigma_\beta^{\mathrm{can}}[\hat{\epsilon}] = \frac{1}{V}\sqrt{\frac{\partial^2}{\partial\beta^2}\log Z(\beta)} \simeq \frac{1}{\sqrt{V}}\sqrt{-\frac{\partial^2}{\partial\beta^2}\{\beta\, f(\beta,\rho)\}} \tag{4.3.39}$$

となり，ゆらぎは $1/\sqrt{V}$ に比例することがわかる。つまり，系が大きくなれば，エネルギー密度のゆらぎは限りなく小さくなる。

こうして，体積が大きいとき自由エネルギーが (4.3.37) のようにふるまうなら，**カノニカル分布でのエネルギー密度は実質的に（体積によらない）確定値** $\langle\hat{\epsilon}\rangle_\beta^{\mathrm{can}}$ をとることがわかった。確率モデルを用いながら，マクロな量について確定的で決定的な予言を行なうという最初の目論見(もくろみ)が達成されたのである。

演習問題 4.

4.1 [二つのマクロな系の接触] 4-2-2 節と同じ考えで，外界から孤立した二つの（異なった密度や組成の）体積 V のマクロな系が接触してエネルギーだけを（ゆるやかに）やりとりする際の平衡状態を議論し，エネルギーがバランスする条件を求めよ。

4.2 [カノニカル分布におけるエントロピー] エントロピーの三つの表式 (4.3.32), (4.3.33), (4.3.34) が等価であることを示せ。

4.3 [エントロピーとエネルギーの基本的な性質] 全部で Ω 個のエネルギー固有状態をもつ系があり，エネルギー固有値が $E_1 = E_2 = \cdots = E_\omega < E_{\omega+1} \le E_{\omega+2} \le \cdots \le E_\Omega$ を満たす（基底エネルギーが ω-重に縮退している）。$\beta \searrow 0$, $\beta \nearrow \infty$ の極

69) ここでも，$o(V)$ の項の微分も $o(V)$ であることを仮定した。これは，(4.3.37)（あるいは，定理 9.2）だけからは結論できない。しかし，(4.3.38), (4.3.39) は，多くの場合，より手間をかければ，厳密に証明できる。

限でのエントロピーとエネルギーの期待値を求めよ。

4.4 [ギブスの変分原理] 熱力学では，平衡状態でヘルムホルツの自由エネルギーが最小になるという変分原理があった。対応する統計力学におけるミクロな変分原理（ギブスの変分原理と呼ばれる）を見る。量子力学的な系のエネルギー固有状態を $i = 1, 2, \cdots, N$，対応するエネルギー固有値を E_i とする。i を（確率論の意味での）基本状態とみなし，一般の確率分布 $\boldsymbol{p} := (p_i)_{i=1,2,\ldots,N}$ を考える。$S[\boldsymbol{p}]$ をシャノンエントロピー（問題 2.5）とし，確率分布 $\boldsymbol{p}$ のヘルムホルツの自由エネルギーを $F[\boldsymbol{p}] := \langle \hat{H} \rangle_{\boldsymbol{p}} - T\, S[\boldsymbol{p}]$ と定義する（もちろん $\langle \hat{H} \rangle_{\boldsymbol{p}} = \sum_{i=1}^{N} p_i E_i$）。$T$ を一定に保つとき，$F[\boldsymbol{p}]$ を最小にする確率分布がカノニカル分布に他ならないことを示せ。以上の結果は，相対エントロピー（問題 2.5）の性質からも示されることを見よ。

自由エネルギーを小さくするためには，エネルギーの期待値 $\langle \hat{H} \rangle_{\boldsymbol{p}}$ をなるべく小さくし，かつエントロピー $S[\boldsymbol{p}]$ をなるべく大きくする必要がある。エネルギーを低くするためには E_i が小さい状態だけをとればよいが，エントロピーを大きくするためには全ての状態がバラバラに出現する一様分布に近い分布をとらなくてはならない。エネルギーを下げる傾向とエントロピーを増やす傾向は，互いに相容れないのだ。このような，エネルギーとエントロピーの拮抗という描像は，平衡状態の性質を定性的に理解するうえで重要である。

4.5 [カノニカル分布の「情報理論的」導出] 量子力学的な系のエネルギー固有状態を $i = 1, 2, \cdots, N$，対応するエネルギー固有値を E_i とする。i を（確率論の意味での）基本状態とみなし，一般の確率分布 $\boldsymbol{p} := (p_i)_{i=1,2,\ldots,N}$ を考える。U を定数とする。$\sum_{i=1}^{N} p_i E_i = U$ という拘束条件のもとでシャノンエントロピー $S[\boldsymbol{p}]$（問題 2.5）を最大にする確率分布がカノニカル分布に他ならないことを示せ[70)]。

4.6 [「中くらい」の大きさの系でのゆらぎ] ミクロでもマクロでもない中くらいの大きさの系が逆温度 β の熱浴と接して平衡にある。この系の物理量 $\hat{f}$ は，（マクロな量ではないので）無視できないゆらぎを示すだろう。カノニカル分布を使えば，このゆらぎは $\sigma_\beta^{\mathrm{can}}[\hat{f}] = \sqrt{\langle \hat{f}^2 \rangle_\beta^{\mathrm{can}} - (\langle \hat{f} \rangle_\beta^{\mathrm{can}})^2}$ と計算できる。しかし，統計力学はマクロな物理量にだけ適用するものだから，この結論が正しいかどうかはすぐには分からない。4-3-3 節の「小さな系の扱いについての注意」の方針を使って，この結論を正当化せよ。

70）以上の議論を見て，「等重率の原理などの物理的考察や仮定をしなくても，情報理論的にカノニカル分布が自動的に導出される」と解釈した専門家が少なからずいた（あるいは，いるようだ）が，それは誤解である。問題 2.5 (d) で見たように，シャノンエントロピー $S[\boldsymbol{p}]$ とは確率分布 $\boldsymbol{p}$ と一様分布との間の「距離」から決まる量で，$S[\boldsymbol{p}]$ を大きくするということは一様分布との距離を短くすることに相当する。つまり，上で述べているのは，「エネルギーを U に保つ範囲で一様分布と最も近い分布はカノニカル分布」という事実にすぎない。一様分布を基準にとるということは，要するに，等重率の原理を使っているのである。当然だが，統計力学は経験事実に基づく自然科学であり，机上の理論だけから導き出せるものではない。

4.7 [体積変化に伴う熱] (4.3.28) では，系の体積をすばやく V から $V + \Delta V$ に変化させることを考えた。体積が $V + \Delta V$ になった後で，そのままにしておけば，系は $\hat{H}(V + \Delta V)$ と β に対応する平衡状態に落ち着く。これをふまえて，操作の前後の平衡状態での（内部）エネルギーの差 ΔU を表す式を書け。さらに，仕事が (4.3.28) であることに注意して，この操作で系が吸収する熱[71] ΔQ の表式を求めよ。クラウジウス[72]の関係式 $\Delta S = \Delta Q/T$ が成り立つことを見よ。

4.8 [圧力の「量子力学的な定義」] 本文と同様，体積 V をパラメターにもつハミルトニアン $\hat{H}(V)$ を考える。$\hat{H}(V)$ のエネルギー固有状態を $i = 1, 2, \ldots$ とし，対応するエネルギー固有値を $E_i(V)$ とする。この系を外界から孤立させる。はじめ系をエネルギー固有状態 i におき，V をゆっくりと変化させると，(この系が時間依存のシュレディンガー方程式に従って時間発展するとしたとき）系はあいかわらず（新しいパラメターでの）i 番目の固有状態にいることが，(量子力学における）断熱定理によって保証されている[73]。この定理が使えるほどゆっくりと体積を変化させるなら[74]，孤立した量子系の i 番目のエネルギー固有状態の圧力は $P_i = -dE_i(V)/dV$ と書けることを示せ（ここから (4.3.29) が得られる）。

4.9 [ヘルムホルツの自由エネルギーの凸性] $F(\beta)$ が T について上に凸であることを示せ。

71） 仕事として認識されない形で移動するエネルギーのことを熱という。

72） 11 ページの脚注 27）を見よ。

73） もちろん，いくつかの条件がいる。たとえば，V が変化する範囲で $E_i(V)$ に縮退がないと仮定すれば，定理は証明できる。湯川秀樹他：『量子力学 I』（岩波講座現代物理学の基礎 [第 2 版]，1977 年）第 6.3 節（執筆は江沢洋），小谷正雄・梅沢博臣編：『大学演習・量子力学』（裳華房，1959 年）p. 254 を見よ。

74） マクロな系で断熱定理を適用するためには，体積を全く非現実的なまでにゆっくりと変化させる必要があり，圧力の表式のここで紹介した（かなり普及している）導出に物理的な意味はないだろう。このような非物理的な議論からも正しい表式が得られるということは，平衡統計力学の数学的構造がきわめて安定であることの反映だと思われる。

5. カノニカル分布の基本的な応用

前章までで統計力学の基礎を固めたので，この章では統計力学が実際に応用される「現場」を見てもらおう。もっとも実用的な確率モデルであるカノニカル分布をいくつかの基礎的な問題に適用し平衡状態の様々な性質を調べる。まず生きた統計力学に接してみたいという読者は，ともかくこの章を読み始め，必要を感じたところで以前の章を読んでもらうこともできると思う。

5-1 節に，読者の便利のため，カノニカル分布の定義と基本的な性質をまとめておいた。5-2 節ではもっとも基本の応用である理想気体を扱う。5-3 節では，統計力学の重要な対象である磁性に題材をとり，常磁性体とそれに関連するモデルを調べる。5-4 節には比熱のふるまいについてある程度一般的に言えることをまとめておいた。ごく短い 5-5 節では後の章での応用に備えて調和振動子の平衡状態を調べておく。5-6 節は重要な節だ。ここでは，多数の粒子（分子）からなる系のカノニカル分布の古典極限での表式を求め，それをいくつかの典型的な問題に応用する。5-7 節では統計力学の創始者たちの頭を悩ませた二原子分子理想気体の熱容量について議論する。

5-1 節以外の各々の節は，興味に応じて独立に読んでもらってかまわない。

5-1 カノニカル分布のまとめ

カノニカル分布を応用するために必要な最低限の知識をここにまとめておこう。ここにある内容を知っていれば，基本的な応用問題を学ぶことができる。

あるマクロな量子系について，エネルギー固有状態をすべて列挙して $i = 1, 2, \ldots$ という名前をつけ，それに対応するエネルギー固有値 E_i を求

めることができたとする（詳しくは 3-1 節，あるいは，適切な量子力学の教科書を参照)。この系の絶対温度 T における平衡状態の性質を調べたい。平衡状態は，温度 T の環境に接して実現されているものでもいいし，孤立系で実現されたものでもいいし，それ以外の別の方法で実現されたものでもいい。どのような設定で実現・維持されている平衡状態であろうと，マクロな量を見るかぎりは同じ値が得られるというのが，熱力学が保証する平衡状態の普遍性なのである[1)]。

この系の絶対温度 T での平衡状態のマクロな性質は，以下のカノニカル分布という確率モデルによって再現することができる。まず，(4.2.24) のボルツマン定数 $k = R/N_\mathrm{A} \simeq 1.38 \times 10^{-23}$ J/K を使って，逆温度を $\beta = (kT)^{-1}$ と定める。そして，ボルツマン因子 $e^{-\beta E_i}$ をすべてのエネルギー固有状態について足し上げることで，分配関数

$$Z(\beta) = \sum_i e^{-\beta E_i} \tag{5.1.1}$$

を定義する（これは (4.2.14) と同じ）。カノニカル分布においてエネルギー固有状態 i が出現する確率は，

$$p_i^{(\mathrm{can},\beta)} = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z(\beta)} \tag{5.1.2}$$

で与えられる（これは (4.2.13) と同じ）。

$\hat{f}$ を任意の物理量とし，f_i をエネルギー固有状態 i における $\hat{f}$ の値とする。平衡状態での $\hat{f}$ の期待値は，

$$\langle \hat{f} \rangle_\beta^{\mathrm{can}} := \sum_i f_i\, p_i^{(\mathrm{can},\beta)} = \frac{1}{Z(\beta)} \sum_i f_i\, e^{-\beta E_i} \tag{5.1.3}$$

によって求められる（これは (4.2.15) と同じ）。物理量 $\hat{f}$ のカノニカル分布でのゆらぎは，確率論の一般的な定義 (2.2.5) に従って，

$$\sigma_\beta^{\mathrm{can}}[\hat{f}] := \sqrt{\langle \hat{f}^2 \rangle_\beta^{\mathrm{can}} - (\langle \hat{f} \rangle_\beta^{\mathrm{can}})^2} \tag{5.1.4}$$

と表される。扱っているのが健全なマクロな系で，$\hat{f}$ がマクロな物理量なら，ゆらぎ $\sigma_\beta^{\mathrm{can}}[\hat{f}]$ は小さいだろう[2)]。その場合，われわれは「物理量 $\hat{f}$ は（ほぼ確実に）期待値 $\langle \hat{f} \rangle_\beta^{\mathrm{can}}$ と（ほぼ）等しい値をとる」という確定的で定量的な予言を行なうことができるのだ（2-2 節を参照)。

1） このような平衡状態の普遍性については，理論的な観点から，9 章でより深く議論する。

2） ゆらぎが必ずしも小さくない状況について，問題 4.6 を参照。

分配関数 $Z(\beta)$ がわかれば，ヘルムホルツの自由エネルギーを，

$$F(\beta) = -\frac{1}{\beta}\log Z(\beta) \tag{5.1.5}$$

と表すことができる（これは (4.3.26) と同じ）。ここから，様々な熱力学的な量が計算できる。エネルギー $\hat{H}$ の期待値は，

$$\langle \hat{H} \rangle_\beta^{\mathrm{can}} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z(\beta) \tag{5.1.6}$$

となり（これは (4.3.7) と同じ），体積 V の系を考えている場合，圧力 P は，

$$P = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\log Z_V(\beta) \tag{5.1.7}$$

により求めることができる（これは (4.3.31) と同じ）。また，

$$S(\beta) = -\frac{\partial}{\partial T}F(\beta) \tag{5.1.8}$$

によって，熱力学できわめて重要な役割を果たすエントロピーを求めることもできる（これは (4.3.32) と同じで，さらに，(4.3.33), (4.3.34) も成り立つ）。

われわれが注目している量子系が，互いに相互作用しない N 個の部分系 $j = 1, 2, \ldots, N$ からできているとき，全系の分配関数は，

$$Z(\beta) = \prod_{j=1}^{N} Z_j(\beta) \tag{5.1.9}$$

と書ける（これは (4.3.16) と同じ）。$Z_j(\beta)$ は系 j のみの分配関数である。また，$j \neq k$ のとき，$\hat{f}$ が系 j のみに依存する物理量で，$\hat{g}$ が系 k のみに依存する物理量なら，

$$\langle \hat{f} \rangle_\beta^{\mathrm{can}} = \langle \hat{f} \rangle_\beta^{\mathrm{can},j}, \qquad \langle \hat{f}\,\hat{g} \rangle_\beta^{\mathrm{can}} = \langle \hat{f} \rangle_\beta^{\mathrm{can},j}\,\langle \hat{g} \rangle_\beta^{\mathrm{can},k} \tag{5.1.10}$$

が成り立つ（これは (4.3.18) と同じ）。ここで，$\langle \cdots \rangle_\beta^{\mathrm{can},j}$ は，系 j のみを考えたときのカノニカル分布の期待値である。これらの関係は，相互作用のない多体系を扱う際にきわめて有用である。また，個々の部分系がミクロな系でも，N を十分に大きくとれば，全系はマクロな系になること（よって，カノニカル分布が使えること）に注意。

特に N 個の系が互いに等価とする。$\hat{f}$ を単一の系の物理量とし，その期待値を $\langle \hat{f} \rangle_\beta^{\mathrm{can}}$，ゆらぎを $\sigma_\beta^{\mathrm{can}}[\hat{f}]$ とする。系 j での $\hat{f}$ に対応する物理量を $\hat{f}_j$ とし，全系での算術平均 $\hat{m} = N^{-1}\sum_{j=1}^{N}\hat{f}_j$ を定義する。このとき，

$\langle\hat{m}\rangle_\beta^{\rm can}=\langle\hat{f}\rangle_\beta^{\rm can}$ と $\sigma_\beta^{\rm can}[\hat{m}]=\sigma_\beta^{\rm can}[\hat{f}]/\sqrt{N}$ が成り立つ。つまり $\hat{m}$ の期待値は単一の系で求めた $\hat{f}$ の期待値と等しく，$\hat{m}$ のゆらぎは（N が大きければ）無視できる。

カノニカル分布は，あくまで平衡状態のマクロな性質を再現するための確率モデルである。マクロな性質以外の何かをカノニカル分布に基づいて計算したとしても，それが現実的であるという保証はないことを注意しておこう（108 ページの議論を参照）。

5-2　理想気体

最初の応用問題として，もっとも単純な多体の量子系である三次元の箱の中の N 個の質量 m の自由粒子の系を扱おう。物理的に言えば，単原子分子からなる理想気体の平衡状態ということである。単原子分子は内部自由度をもたないので[3]，分子の運動が気体の熱力学的な性質を決める。二原子分子で，分子の回転や振動がどのような役割を果たすかは，後に 5-7 節で見る。5-2-1 節でこの系の平衡状態の基本的な性質を見た後，5-2-2 節でいわゆる「ギブスのパラドックス」について議論する。

5-2-1　平衡状態の性質

この量子系のエネルギー固有状態については，62 ページの例 3-1-2.c で詳しく調べてある。エネルギー固有状態は，$(n_\alpha^{(j)})_{\alpha=\mathrm{x,y,z},\ j=1,\ldots,N}$ という $3N$ 個の正整数の組で指定され，対応するエネルギー固有値は $E_0\sum_{\alpha=\mathrm{x,y,z}}\sum_{j=1}^{N}(n_\alpha^{(j)})^2$ で与えられる。この系の逆温度 β における平衡状態をカノニカル分布によって調べよう。

まず，(4.2.16) に従って分配関数を書き下すと，

$$Z_{V,N}(\beta)=\frac{1}{N!}\sum_{(n_\alpha^{(j)})_{\alpha=\mathrm{x,y,z},\ j=1,\ldots,N}}\exp\left[-\beta E_0\sum_{\alpha=\mathrm{x,y,z}}\sum_{j=1}^{N}(n_\alpha^{(j)})^2\right]\tag{5.2.1}$$

となる。ここでは，すでに注意したように，（粒子を区別してエネルギー固有値を求めたあと）粒子を区別しないで状態を数え上げることにして $1/N!$

3）**進んだ注**：たとえ単原子分子であっても，原子核のまわりの電子が励起する自由度がある。しかし，常温では電子が励起状態に存在する確率は無視できるので，分子を全く内部自由度をもたない粒子として扱ってかまわない。

という因子をかけている。$1/N!$ のもつ意味については，続く 5-2-2 節で詳しく議論する。

(5.2.1) は，一見すると厄介そうな式だが，よく見れば単純な構造をしている。最初の和は各々の α と j について $n_\alpha^{(j)}$ をすべての正整数について足し上げろということであり，指数関数の部分は $\exp[-\beta E_0\,(n_\alpha^{(j)})^2]$ をすべての α と j についてかけ合わせたものだ。よって，壮大な因数分解を行うことができて，

$$
\begin{aligned}
Z_{V,N}(\beta) &= \frac{1}{N!}\prod_{\alpha=\mathrm{x,y,z}}\prod_{j=1}^{N}\left\{\sum_{n_\alpha^{(j)}=1}^{\infty}\exp[-\beta E_0\,(n_\alpha^{(j)})^2]\right\} \\
&= \frac{1}{N!}\left(\sum_{n=1}^{\infty}\exp[-\beta E_0\,n^2]\right)^{3N}
\end{aligned}
\tag{5.2.2}
$$

となる。同じ形の和が出てきたので最右辺で一つの形に統一した。ややこしい変形だと思うかもしれないが，やっていることは，

$$
\begin{aligned}
\sum_{n_1=1}^{\infty}\sum_{n_2=1}^{\infty}e^{-a\{(n_1)^2+(n_2)^2\}} &= \left(\sum_{n_1=1}^{\infty}e^{-a(n_1)^2}\right)\left(\sum_{n_2=1}^{\infty}e^{-a(n_2)^2}\right) \\
&= \left(\sum_{n=1}^{\infty}e^{-a\,n^2}\right)^2
\end{aligned}
\tag{5.2.3}
$$

という簡単な変形と同じことだ。単に変数の数が二個から $3N$ 個になっただけだから，(5.2.3) を検討して納得してから，(5.2.2) を吟味してほしい。

こうして，(5.2.2) の右辺の n についての和を実行すればいいことがわかった。しかし，この和は正確には計算できない。$\beta E_0 \ll 1$ が成り立つ場合を考え，和を積分で近似することにしよう。積分変数を $x=\sqrt{\beta E_0}\,n$ とすれば，

$$
\begin{aligned}
\sum_{n=1}^{\infty}\exp[-\beta E_0\,n^2] &= \frac{1}{\sqrt{\beta E_0}}\sum_{n=1}^{\infty}\sqrt{\beta E_0}\,e^{-(\sqrt{\beta E_0}\,n)^2} \\
&\simeq \frac{1}{\sqrt{\beta E_0}}\int_0^{\infty}dx\,e^{-x^2} = \frac{1}{\sqrt{\beta E_0}}\frac{\sqrt{\pi}}{2} = \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}}\,L
\end{aligned}
\tag{5.2.4}
$$

という評価が得られる[4)]。もちろん，ガウス積分 (A.1.1) を用い，最後に E_0 の定義 (3.1.12) を使った。

---

4)　x が $\sqrt{\beta E_0}$ の間隔で変化するので，二つ目の和の表式をそのまま積分に書き換えることができる。

(5.2.2) に戻せば，分配関数が

$$Z_{V,N}(\beta) \simeq \frac{V^N}{N!}\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3N/2} \tag{5.2.5}$$

となることがわかる。もちろん，$V = L^3$ は系の体積である。ここでの計算は，$\beta E_0 \ll 1$ であれば (5.2.5) の評価が信頼できることを示している。実際には，3-1-2 節での計算で異なった粒子が互いに区別できるとしたため，たとえ $\beta E_0 \ll 1$ が満たされていても，密度が高いと (5.2.5) の結果は不正確になってしまう。(5.2.5) が正確であるための本当の条件は，量子多体系の扱いを学んでから，10-2-4 節で議論する。

(5.2.5) の分配関数の表式を認めれば，あとは，処方箋に従って，様々な量が計算できる。すぐ後に (5.2.9) で具体的に見るように，この分配関数から決まる自由エネルギーは，体積 V に比例する。よって，4-3-4 節（特に (4.3.39)）で見たように，エネルギーのゆらぎが小さいことが結論できる。(5.1.6) を使えば，エネルギーの期待値は，

$$\begin{aligned}\langle\hat{H}\rangle_\beta^{\mathrm{can}} &= -\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z_{V,N}(\beta) = -\frac{\partial}{\partial\beta}\log\left\{\frac{V^N}{N!}\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3N/2}\right\} \\ &= -\frac{\partial}{\partial\beta}\log\left\{(\beta\text{ を含まない量})\times\beta^{-3N/2}\right\} = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3N}{2}kT\end{aligned} \tag{5.2.6}$$

のように求められる。理想気体の熱容量は一定で $(3/2)Nk$ に等しいという結果が出たわけだ。ただし，これを統計力学の成果だと思ってはいけない。われわれは，4-2-3 節でパラメター β の物理的な意味を探る際に，理想気体のエネルギーの形を利用して絶対温度 T を定義している。よって，(5.2.6) の結果には，単に，われわれの論理が整合していることを確認するだけの意味しかない。

(5.1.7) を使って圧力を求めれば，新しい情報が得られるはずだ。(5.2.5) を素直に代入し，

$$\begin{aligned}P(\beta;V,N) &= \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\log Z_{V,N}(\beta) = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\log\left\{\frac{V^N}{N!}\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3N/2}\right\} \\ &= \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\log\left\{V^N\times(V\text{ を含まない量})\right\} = \frac{N}{\beta V} = \frac{N}{V}kT\end{aligned} \tag{5.2.7}$$

つまり，$PV = NkT = nRT$ を得る（ボルツマン定数 k と気体定数 R の関

係については，(4.2.24) を見よ)。こうして，理想気体の状態方程式を導くことができた。もちろん，$PV = nRT$ は高校の頃から知っている関係で，目新しいものではない。しかし，ここでは，そのお馴染みの関係が，気体分子についてのシュレディンガー方程式と統計力学の一般論だけから導出されたのだ。その意義は十分に大きい。

気体分子運動論を学んだ読者は，ここでの $PV = nRT$ の導出に，気体分子の速度分布，分子が壁に与える力積などなどが全く登場しないことに驚くだろう。確かに，出発点になるのは分子の（量子）力学なのだが，力学と無数の分子の統計的な性質を個別に議論する必要はないのだ。すべてが分配関数という「魔法の和」の中に取り込まれていて，半ば自動的に計算が進むのである。そういう意味では，完成された平衡統計力学は単に計算技術と見ても優れている。もちろん，本質的に優れているのは，「個々の気体が衝突する際に及ぼす力の平均」といった素朴なイメージで圧力をとらえることができない一般の複雑な問題でも，統計力学の表式 (5.1.7) は有効だという汎用性である。

分配関数 (5.2.5) を (5.1.5) に代入すれば，理想気体のヘルムホルツの自由エネルギー

$$
\begin{aligned}
F(\beta; V, N) &= -\frac{1}{\beta}\,\log\left\{\frac{V^N}{N!}\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3N/2}\right\} \\
&\simeq -\frac{N}{\beta}\,\log\left\{\frac{V}{N}\,e\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3/2}\right\} \qquad (5.2.8)
\end{aligned}
$$

が得られる。ここで，スターリングの公式 $N! \sim (N/e)^N$ を使った（付録 A-2 を参照)。よって，密度 $\rho = N/V$ を使って，(4.3.36) の単位体積あたりの自由エネルギーを

$$
\begin{aligned}
f(\beta,\rho) := \frac{F(\beta; V, N)}{V} &\simeq \frac{\rho}{\beta}\,\log\left\{\frac{1}{e}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m}\right)^{3/2}\,\rho\,\beta^{3/2}\right\} \\
&= \frac{\rho}{\beta}\,\log\left\{\alpha\,\rho\,\beta^{3/2}\right\} \qquad (5.2.9)
\end{aligned}
$$

という形にまとめることができる（もちろん，$\alpha = e^{-1}(2\pi\hbar^2/m)^{3/2}$ は定数)。このように単位体積あたりの自由エネルギーが密度だけで書けるのは，自由エネルギーが示量性 (4.3.21) をもつことを意味している。

エントロピーについても，(5.2.8) をそのまま (5.1.8) に代入し，

$$S(\beta, V, N) = -\frac{\partial}{\partial T} F(\beta; V, N)$$
$$= Nk \log\left\{ e \left(\frac{mk}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{V\,T^{3/2}}{N} \right\} + \frac{3}{2} Nk$$
$$= Nk \log\left\{ e^{5/2} \left(\frac{mk}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{V\,T^{3/2}}{N} \right\} \qquad (5.2.10)$$

と計算できる。気体を外界と熱のやりとりのない状況に置いて体積をゆっくりと変化させる断熱準静操作では，エントロピーは不変である。この場合は，（もちろん N は不変だから）(5.2.10) より直ちに $V\,T^{3/2} = (\text{一定})$ というポアッソン[5]の関係式が得られる。

ここまでは，温度（あるいは逆温度）を制御する設定を念頭においた量を求めてきたが，もちろん，温度のかわりに全エネルギー U を制御することを考えてもよい。エネルギーの期待値 $\langle \hat{H} \rangle_\beta^{\mathrm{can}}$ を熱力学の全エネルギー U と同定すれば，(5.2.6) より，$U = (3/2)NkT$ である。これを，エントロピーの表式 (5.2.10) に代入すれば，(U, V, N) 表示での理想気体のエントロピーの表式

$$S(U, V, N) = Nk \log\left\{ e^{5/2} \left(\frac{m}{3\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{U^{3/2}\,V}{N^{5/2}} \right\} \qquad (5.2.11)$$

が得られる。(5.2.10), (5.2.11) は，現実の気体でも十分高温では（定数も含めて）正確な表式であり，**サッカー[6]・テトロード[7]方程式** (Sackur-Tetrode equation) と呼ばれている[8]。

5-2-2 「ギブスのパラドックス」について

自由エネルギーの示量性と，状態を足し上げるときの $1/N!$ というファクターに関連して，**ギブスのパラドックス** (Gibbs' paradox) と呼ばれている問題を簡単に紹介しておこう。ただし，わざわざ「パラドックス」と大

---

5) 49 ページの脚注 38) を見よ。

6) Otto Sackur (1880–1914) ドイツの物理学者，化学者。

7) Hugo Martin Tetrode (1895–1931) ドイツの物理学者，化学者。

8) **進んだ注**：わざわざ名前がついているのは，このようにエントロピーが定数も含めて定まったことで，現実の比熱測定から求めたエントロピーと理論式を比較して，mk/h^2 というミクロな定数の組み合わせを，熱測定から決定できるようになったという意義があったからだ（現実の物質で比熱を低温から高温まで測定し，絶対零度でエントロピーは 0 という熱力学第三法則を使えば，全温度領域でエントロピーの値が不定性なく求まる。この結果を，高温で理論 (5.2.10), (5.2.11) と比較すればよい）。

げさに呼ぶような謎があるわけではなく[9)]，筋道だって考えれば当たり前の論点にすぎない。先を急ぐ読者は，この節はとばしてよいだろう[10)]。

前節と同様，体積 V の中に N 個の分子がある理想気体を考える。これまでは，状態を足し上げる際に，異なった粒子を区別しない流儀をとり，状態の和を場合の数 $N!$ で割った結果を使っていた。流儀を変えて，$1/N!$ のファクターを導入せず，素直にすべてのエネルギー固有状態 $(n_\alpha^{(j)})_{\alpha=\mathrm{x,y,z},\ j=1,\ldots,N}$ の和をとれば，分配関数は (5.2.5) ではなく，

$$\tilde{Z}_{V,N}(\beta) \simeq V^N \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3N/2} \tag{5.2.12}$$

となる。ここから，公式 (5.1.5) に従って求めたヘルムホルツの自由エネルギーを $\tilde{F}(\beta,V,N) = -\beta^{-1}\log\tilde{Z}_{V,N}(\beta)$ とする。単位体積あたりの自由エネルギーを求めると，

$$\frac{\tilde{F}(\beta;V,N)}{V} \simeq \frac{\rho}{\beta}\log\left\{\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m}\right)^{3/2}\frac{\beta^{3/2}}{V}\right\} \tag{5.2.13}$$

となり，対数の中身に示量的な量である体積 V が「生(なま)で」残ってしまう。これは，自由エネルギー $\tilde{F}(\beta,V,N)$ が示量性 (4.3.21) をもたないことを意味する。「熱力学の自由エネルギーは示量的なはずなのに，統計力学から素直に計算した自由エネルギーが示量的でないのはおかしい」というのが，「パラドックス」なのだろう（実は，これは矛盾でも何でもないのだが）。

通常，この「パラドックス」の解決とされるのは，「多体系の量子論の扱いから生じる $1/N!$ というファクターをかけることで，示量性が回復する」ことであり，そこから「古典論だけでは，統計力学から熱力学を再現することができない」などと結論されることもある。もちろん，この世界の基本的な理論は量子論なのだから，「量子論を使ってうまくいく」というのは自然なことだ。しかし，マクロな世界の理論である熱力学を構築する際に，ミクロな量子論の（同種粒子の扱いについての）対称性が必須であるという議論は不自然だ。たとえば，水中に 1 μm 程度の大きさのコロイド粒子を大量に浮かせて，一種の「気体」をつくる実験も行なわれている。ここ

9) ギブス自身もパラドックスがあるとは思っていなかったそうだ。なお，「ギブスのパラドックス」というとき，二種の気体の混合についての類似の議論を指すことも多い。もちろん，これも本当の意味での「パラドックス」ではない。

10) この節は書かないことも考えたが，混乱した説明があまりにはびこっているので，あえて書くことにした。

では，分子に相当するのがコロイド粒子であり，もはや量子論から $1/N!$ を借用することはできない[11]。熱力学の示量性は破綻すると考えるべきなのか？　しかし，通常の気体と「コロイド粒子気体」に本質的な差があるとは考えられない。

このような混乱が生じるのは，熱力学においてヘルムホルツの自由エネルギーがどのように決定されたかを正確に理解していないからだと思われる。4-3-4 節の最初に詳しく議論したように，熱力学では，可変な示量変数（たとえば，体積 V）を力学的操作によって変化させる際の仕事についての関係 (4.3.22) と，温度変化についての何らかの関係（たとえば，ギブス・ヘルムホルツの関係 (4.3.25)）から，ヘルムホルツの自由エネルギーを決定する。純物質の系の場合なら，これによって $F_{\mathrm{TD}}[T;V,N]$ の V 依存性と T 依存性が決まる。しかし，物質量 N を単独で変化させるような力学的操作は存在しないので，N 依存性はこのような直接的な方法では決まらない。そこで，さらに示量性 (4.3.21)（今の場合なら，任意の $\lambda>0$ について $F_{\mathrm{TD}}[T;\lambda V,\lambda N]=\lambda F_{\mathrm{TD}}[T;V,N]$）を課してやることで，$N$ 依存性を決めるのである。

4-3-4 節の主要テーマだった自由エネルギーの統計力学的な表現についても，同じことが言える。われわれは，ヘルムホルツの自由エネルギーを (4.3.26) のように表現できると書いた。これは，より正確に述べれば，V 依存性（より一般に，可変な示量変数への依存性）と T 依存性について見たとき，熱力学における $-F_{\mathrm{TD}}[T;V,N]/(kT)$ という量と統計力学における $\log\tilde{Z}_{V,N}(\beta)$（あるいは $\log Z_{V,N}(\beta)$）という量がそっくりにふるまうという意味だったのだ。N への依存性については実は何も言っていない。それでも，可能な操作への系の応答はすべて $\log\tilde{Z}_{V,N}(\beta)$（あるいは $\log Z_{V,N}(\beta)$）に「書き込まれて」いる。よって，仮に示量的でない自由エネルギー $\tilde{F}(\beta,V,N)=-\beta^{-1}\log\tilde{Z}(\beta)$ を使い続けても，すべての観測量が正しく計算できるのだ。何ら本質的な問題は生じないといえる[12]。

もちろん，示量性をもつ自由エネルギーを使えば，様々な関係式が（通常

11） この系を量子論的に扱っても，個々のコロイド粒子は区別できる。これについては，10-1-2 節で詳しく議論する。

12）「しかし，化学ポテンシャルの値が変わってしまうから，物質のつり合いの問題の答えが変わってしまう」と考えたくなるが，それは正しくない。化学ポテンシャルが物質のやりとりの平衡を決めるという変分原理の出発点になるのは，まさに自由エネルギーの示量性（より正確には相加性）なのである。示量性のない自由エネルギーを使ったときには，つり合いの条件が変わるのではなく，つり合いの条件を表す式が変わる（汚くなる）だけだ。

の熱力学の通りに）すっきりとした形をとるので，はるかに便利なことは言うまでもない。そのためには次のようにすればよい。自由エネルギーと $\log \tilde{Z}_{V,N}(\beta)$ の対応関係を見たとき，N への依存性については，何も言っていなかった。よって，自由エネルギーの統計力学的表現 (4.3.26) は，より正確には，

$$F(\beta, V, N) = -\frac{1}{\beta}\log\{g(N)\,\tilde{Z}_{V,N}(\beta)\} \tag{5.2.14}$$

と書くべきである。$g(N)$ は N の任意の関数であり，操作的な方法だけでは決まらない[13]。

理想気体の問題に戻ろう。(5.2.14) の対応関係に (5.2.12) の分配関数を代入すれば，単位体積あたりの自由エネルギーは，

$$\frac{F(\beta; V, N)}{V} \simeq \frac{\rho}{\beta}\log\left\{\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m}\right)^{3/2}\frac{\beta^{3/2}}{V\,\{g(N)\}^{1/N}}\right\} \tag{5.2.15}$$

となる。ここで，示量性が成立することを要請すると，$g(N) \sim N^{-N} \sim 1/N!$ と選ばなくてはならないことがわかる。こうして，（定数の足し算の不定性を除いて）(5.2.9) と全く同じ自由エネルギーが得られる。別に多体量子論を「カンニング」しなくても，曖昧さのない理論的な手続きで，示量的な自由エネルギーが得られるのである。

もちろん，（10 章で行なうように）同種粒子の量子論を正しく使えば，わざわざ任意関数 $g(N)$ を導入しなくても（あるいは，$g(N) = 1$ と選べば），自動的に示量的な自由エネルギーが得られる。これは，実用的に便利だし，理論的にもすっきりとしていて気持ちがよい。しかし，これは物理的必然というよりは，この世界に時折みられる不思議な偶然の一つなのではないかと私は考えている[14]。いずれにせよ，前述のコロイド粒子の系のように，十分な大きさのある粒子を集めて作った「気体」についても熱力学は構築できるのであり，その場合には，（熱力学を使いやすい形にしておくという）理論的な簡便さのために $1/N!$ のファクターを導入するのは理論的にきわめて自然なことなのである。

13） われわれが，$1/N!$ のファクターの導入を単に「流儀の問題」と（軽く）扱っていた背景には，このような任意性があるのだ。もともと強い要請で決まる部分ではないから，適切な「流儀」で決めればよいという姿勢をとったのである。

14） しかも，発達した理論物理を通してのみ味わえる偶然だ。もちろん，われわれは一つの世界しか体験できない（と今は思われる）ので，これが必然か偶然かというのは単なる「信仰」の問題にすぎないのだが。

5-3 常磁性体と関連するモデル

固体の磁性は，固体物理学の中の大きな一分野であり[15]，統計力学がはなばなしく応用される場でもある。固体の磁性を担(にな)う電子のスピンは，ある意味で「デジタル的に」とらえられるので，理論的にも扱いやすい。そのため，固体の磁性は，統計力学や多体問題を純粋に理論的に発展させるための重要な素材にもなっている（11 章を見よ）。

ここでは，固体の磁性に関連するごく基礎的な問題を見る。これらは統計力学の計算方法を体感するためにも格好の例題だと思う。まず 5-3-1 節で磁性の基本になるスピンの性質を概観し，5-3-2 節でもっとも基本的な相互作用のないスピンの系の常磁性を調べる。最後に 5-3-3 節で，ちょっとした応用問題として，簡単な相互作用のある系を見る。

5-3-1 スピン

スピン磁気モーメント

われわれの身のまわりにある磁石（強磁性体）とは，電磁気学のことばで言えば，マクロな**磁気モーメント** (magnetic moment) をもった固体である。磁気モーメントは，ベクトル $\boldsymbol{M}$ によって表現される物理量である。磁気モーメントをもった物質は，まわりの空間に（N 極から出て S 極に入るような）磁場を作り出す。また，一様な磁場 $\boldsymbol{H}$ の中に置かれた磁気モーメント $\boldsymbol{M}$ は，静磁気エネルギー

$$E_{\mathrm{ms}}(\boldsymbol{M}) = -\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{H} \tag{5.3.1}$$

をもつ。

固体のマクロな磁気モーメントは，固体中の電子のもつ微小な磁気モーメントが足し合わされたものだということがわかっている。今日の素粒子論[16]では，電子は有限の質量と電荷をもつフェルミオン（10-1-2 節を参照）で，大きさが 0 で内部構造のない素粒子だと考えられている。さらに，電子は（大きさ 1/2 の）**スピン** (spin) と呼ばれる固有の角運動量をもってお

15） この原稿を記録しているパソコンや iPod のハードディスクも，固体の磁性を応用した記録媒体である。ハードディスクの性能が年々向上していくのをみれば，固体の磁性が役に立つ研究分野であることがわかるだろう。

16） 模索段階の弦理論などの見解ではなく，（やはり未完成の）場の量子論による（重力を除く）相互作用と粒子の統一的な描像を指す。

り，そのため大きさ $\mu_0 \simeq 9.28 \times 10^{-24}$ J/T の磁気モーメントをもつ[17)]。この磁気モーメントのことを，スピン磁気モーメントという。固体の磁性を扱うときには，電子スピンの性質のうち（ほとんど）磁気モーメントだけに着目するので，スピン磁気モーメントと言うべきところを単に「スピン」と言ってしまうことが多い。本書でも，その流儀を採用する。

一様磁場中の一つのスピン

一様な磁場 $\boldsymbol{H} = (0, 0, H)$ のある空間に，電子が一つ固定されているとする。もちろん，量子力学では，電子を一点に固定することは許されないから，たとえば，原子のまわりのエネルギーの低い軌道に電子が落ち着いていて，温度が十分に低いので電子はそこから出ていかないといったことを考える。

この状況で，電子の運動の自由度はないわけだが，まだスピンが向きを変える自由度が残っている。スピンは，z 軸正の方向を向いている「上向き（↑)」と，z 軸負の方向を向いている「下向き（↓)」の，二つのエネルギー固有状態のいずれかをとる[18)]。スピンの状態を表す物理量 $\hat{\sigma}$ は，スピンが上向きなら $\sigma = 1$ という値をとり，下向きなら $\sigma = -1$ という値をとるとしよう。$\sigma = \pm 1$ をスピン変数と呼ぶ。それぞれのエネルギー固有状態に対応するエネルギー固有値は，(5.3.1) に従って，

$$E_\sigma = -\mu_0 \, H \, \sigma \tag{5.3.2}$$

で与えられる（前述のように，磁気モーメント μ_0 は正の定数)。仮に $H > 0$ ならば，スピンが磁場と同じ向きを向く $\sigma = 1$ のときにエネルギーが低く，スピンが磁場と逆を向く $\sigma = -1$ のときにエネルギーが高い。磁気モーメ

17）「大きさが 0 の」粒子が角運動量や磁気モーメントを持ちうるのか不思議に思う人がいるかもしれない。あるいは，「哲学的に」考えて，「内部構造のないものが回転するのは不合理」と結論する人もいるだろう。しかし，素粒子のふるまいは，われわれの日常的直観とも「哲学」とも無縁であることを忘れてはいけない。ともかく（金のかかる）実験を行なってデータを蓄積し，それら（および既存の物理学の体系）と整合する理論を構築して，理解を進めていくしかないのだ。現在までのところ，高エネルギーの電子の衝突実験で電子に大きさ（内部構造）がある兆候は見つかっていないし，電子を大きさのない素粒子として扱って矛盾のない量子論（量子電気力学, quantum electrodynamics）も（ほぼ）完成している。ちなみに，陽子や中性子は，かつては素粒子と思われていたが，大きさ（内部構造）があることが実験的に観測され，それと整合する理論（量子色力学, quantum chromodynamics) もつくられている。

18） もちろん，「横」や「斜め」を向くこともできる。それらの状態は，「上向き」と「下向き」の（量子力学的な）重ね合わせで表現できる。

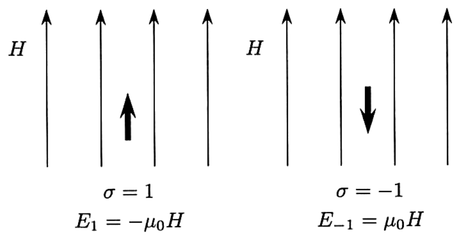


図 5.1　一様磁場 H の中にある単一のスピンのエネルギー固有状態。上向きを $\sigma = 1$，下向きを $\sigma = -1$ と表すと，エネルギー固有値は，それぞれ，$-\mu_0 H$ と $\mu_0 H$ になる。

ントが磁場と同じ向きを向きたがる傾向が現れている。

一様磁場中の N 個のスピン

今度は，N 個の電子が，それぞれ異なった場所に固定されている状況を扱う。スピンに $j = 1, 2, \ldots, N$ と名前をつけ[19)]，スピン変数 σ_j を，

$$\sigma_j = \begin{cases} 1, & \text{スピン } j \text{ が上向き} \\ -1, & \text{スピン } j \text{ が下向き} \end{cases} \tag{5.3.3}$$

によって定義する。全体のエネルギー固有状態は，$(\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_N)$ のように，N 個のスピン変数をずらりと並べた組で指定される。各々のスピン変数が ± 1 の二つの値をとるので，全系の状態は 2^N 個ある。

スピン間に相互作用がないときには，全系のエネルギー固有値は，単に (5.3.2) を足し合わせた

$$E_{(\sigma_1, \ldots, \sigma_N)} = \sum_{j=1}^{N} (-\mu_0 H \, \sigma_j) \tag{5.3.4}$$

という形をとる。

量子力学的に完全な扱い

スピンについての以上の記述は誤ってはいないが，いささか表層的で，量子力学をきちんと学んでいる読者には物足りないだろう。念のために，スピンの量子力学を簡潔に説明しておこう。特に興味のある読者以外は，ここをとばして，先に進んでよい。

19）電子に名前をつけて区別することはできないのだが，ここでは電子が固定されている場所はみな違うので，場所で区別して名前をつけることができる。

スピンが一つの場合を取り扱う。複数のスピンがある場合は，そのまま拡張すればよい。

単一のスピンを記述する量子力学の状態空間（ヒルベルト空間）は，二次元の複素線形空間である。われわれの記法に合わせて[20]，この空間の基底ベクトルとして

$$\psi_\downarrow = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad \psi_\uparrow = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{5.3.5}$$

の二つをとる。スピン角運動量は，三成分からなるスピン演算子 $\hat{\boldsymbol{S}} = (\hat{S}_\mathrm{x}, \hat{S}_\mathrm{y}, \hat{S}_\mathrm{z})$ で記述される。各々の成分は，

$$\hat{S}_\mathrm{x} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_\mathrm{y} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_\mathrm{z} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{5.3.6}$$

という行列である。

一様磁場 $\boldsymbol{H} = (H_\mathrm{x}, H_\mathrm{y}, H_\mathrm{z})$ 中のスピンの（磁気モーメントと磁場の相互作用による）エネルギーは，

$$\hat{H}_\mathrm{ms} = g\mu_\mathrm{B}\, \boldsymbol{H} \cdot \hat{\boldsymbol{S}} \tag{5.3.7}$$

である。ただし，

$$\mu_\mathrm{B} = \frac{e\hbar}{2m_\mathrm{e}} \simeq 9.274 \times 10^{-24}\ \mathrm{J/T} \tag{5.3.8}$$

はボーア[21]磁子[22]であり，$g \simeq 2.0023$ は電子の g-因子と呼ばれる量である。

われわれが前に導入した記法と合わせると，電子の磁気モーメントは $\mu_0 = g\mu_\mathrm{B}/2$ であり，スピンの物理量 $\hat{\sigma}$ は $-2\hat{S}_\mathrm{z}$ に対応する。よって $\boldsymbol{H} = (0, 0, H)$ であれば，(5.3.7) から (5.3.2) のエネルギーが出る。

20） われわれは，磁気モーメントの向きを見て上向き，下向きと言っている。量子力学や素粒子論では，角運動量の向きを見るので，ここことは上と下が逆になっていることが多い。

21） Niels Henrik David Bohr (1885–1962) デンマークの理論物理学者。量子論を作り上げた人物の一人。ラザフォードの原子論を一歩進めて量子条件を課すことで，実質的に正しい原子模型に到達した。コペンハーゲンに理論物理学研究所を開き，活発な研究を進めた。完成した量子力学の物理的な解釈について，「コペンハーゲン解釈」と呼ばれるようになった一つの答えを与えた。1922 年にノーベル賞。量子論をめぐるアインシュタインとボーアの長い論争は，量子論の成熟に大きな役割を果たした。きわめて偉大な物理学者であることは確実だが，哲学的で時として曖昧な発言をするのも好きで，それが後々の時代に与えた影響は必ずしもプラスのものだけではないと私は思っている。

22） ボーア磁子は，ミクロな世界の磁気モーメントの単位だと思えばよい。

5-3-2 常磁性

絶縁体の結晶があり，結晶中の各々の原子が不対(ふつい)電子を一つずつ持っているとしよう[23]（図 5.2)。これらの電子は各々の原子のまわりの軌道に(ほぼ）束縛されているので，運動する自由度はもっていない。しかし，それぞれが磁気モーメント μ_0 を伴う[24]スピンの自由度をもつ。こうして，この物質を小さな磁石の集まりとみなすことができる。

一般に固体中のスピンどうしは相互作用し合うのだが，ここでは，相互作用が無視できる状況を扱う。簡単な相互作用をもつ系をすぐ後の 5-3-3 節や問題 5.3 で，より本格的な相互作用をもつ系を後に 11 章で取り上げる。

この物質が一様磁場 $(0, 0, H)$ の中に置かれているとする。また，物質中のスピンの総数を N とする。この系の，逆温度 β での平衡状態の性質を調べたい[25]。

スピン一つの系の平衡状態

手始めに，スピンが一つの系の平衡状態を調べよう。これは，二つしか状態がないミクロな系なので，そのままでは統計力学の対象にはならないことを思い出しておこう。ここでの結果は，マクロな N スピンの系を扱う際の準備になる。

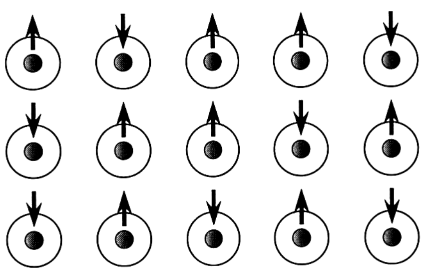


図 5.2 絶縁性の常磁性体の大ざっぱなイメージ。各々の原子は一つのスピン自由度をもっている。このため，物質は小さな磁石の集まりとしてふるまうことになる。

23） 原子のまわりの同じ軌道で，二つの電子がペアを作ってしまうとスピン角運動量がゼロになり，磁気モーメントも消える。ペアを作らない不対電子が固体の磁性に寄与するのだ。

24） スピン一つの磁気モーメント μ_0 は物質中での電子状態を反映して変化する。μ_0 は（実験的に決定すべき）物質固有の定数とみるべきである。

25） スピンは，背景にある結晶の格子振動の自由度と，スピン軌道相互作用を通じて，弱く相互作用している。そのため，スピン系では，格子振動が熱浴（リザバー）の役割を果たす。

すでに前節で見たように，この系のエネルギー固有状態は $\sigma = \pm 1$ で指定され，対応するエネルギーは $E_\sigma = -\mu_0 H\sigma$ である。分配関数 (5.1.1) の計算は，これ以上ないほど簡単であり，

$$Z_1(\beta, H) = e^{\beta\mu_0 H} + e^{-\beta\mu_0 H} = 2\cosh(\beta\mu_0 H) \tag{5.3.9}$$

が得られる。スピンが一つなので，Z に添字 1 をつけた。また，ここでは，逆温度 β の他に磁場 H が実験的な制御パラメターなので，分配関数を β と H の関数と書いた。

物理量の期待値の表式 (5.1.3) に従ってスピン $\hat{\sigma}$ の期待値を求めると，

$$\begin{aligned}\langle\hat{\sigma}\rangle^{\mathrm{can}}_{\beta,H} &= \frac{(+1)\, e^{\beta\mu_0 H} + (-1)\, e^{-\beta\mu_0 H}}{Z_1(\beta, H)} \\ &= \frac{e^{\beta\mu_0 H} - e^{-\beta\mu_0 H}}{e^{\beta\mu_0 H} + e^{-\beta\mu_0 H}} = \tanh(\beta\mu_0 H) \end{aligned} \tag{5.3.10}$$

となる。上と同じ理由で，β と H を添字につけておいた。関数形の吟味などは先にまわして，スピンがたくさんある場合の解析に移ろう。

磁化と磁化率

相互作用のない N 個のスピンからなる系の平衡状態を調べよう。N を大きくとれば，これはマクロな系だから，統計力学の対象になる。

まず，**磁化** (magnetization) と呼ばれる物理量を，

$$\hat{m} := \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N} \mu_0\, \hat{\sigma}_j \tag{5.3.11}$$

と定義する。$\mu_0\, \hat{\sigma}_j$ が j 番目のスピンの磁気モーメントだから，磁化は物質全体の磁気モーメントの平均である[26)]。平たく言えば，「この系が，どの程度，磁石になっているか」の目安である。磁化は，固体の磁性を調べる際にもっとも基本的な量の一つであり，様々な方法で高精度で測定できる[27)]。

すでに前節で見たように，この系のエネルギー固有状態はスピン変数の組 $(\sigma_1, \ldots, \sigma_N)$ で指定され，全系のエネルギー固有値は (5.3.4) で与えられる。明らかに，エネルギーは N 個の部分の和だから，これは独立な部分からなる系として扱うことができる。

26）ここでは，スピン一つあたりの磁気モーメントとして磁化を定義したが，実用的には 1 モルあたりの磁気モーメントなどを用いることが多い。

27）磁場勾配の中にある磁気モーメントには，磁気モーメントの大きさに比例する力が働く。この力を精密に測定すれば，磁化が求められる。

これを利用して，磁化 $\hat{m}$ の期待値とゆらぎを求める。まず，定義 (5.3.11) と期待値の線形性 (2.1.7) から，

$$\langle \hat{m} \rangle_{\beta,H}^{\mathrm{can}} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} \mu_0 \, \langle \hat{\sigma}_j \rangle_{\beta,H}^{\mathrm{can}} \tag{5.3.12}$$

となるが，独立な部分からなる系の期待値についての (5.1.10)（の一つ目の関係）を使えば，$\langle \hat{\sigma}_j \rangle_{\beta,H}^{\mathrm{can}}$ は j 番目のスピンが単独にあるとして計算すればよいことがわかる。それは，上で求めた (5.3.10) に他ならないから，$\langle \hat{\sigma}_j \rangle_{\beta,H}^{\mathrm{can}} = \langle \hat{\sigma}_j \rangle_{\beta,H}^{\mathrm{can},j} = \tanh(\beta\mu_0 H)$ を (5.3.12) に代入して，

$$\langle \hat{m} \rangle_{\beta,H}^{\mathrm{can}} = \mu_0 \, \tanh(\beta\mu_0 H) \tag{5.3.13}$$

を得る。これは N 個の等価な部分からなる系の一般論からも明らかなことだ。

$\hat{m}$ のゆらぎが小さいことも一般論からわかるが，せっかくなので具体的に評価してみよう。以前に (2.2.10) 以降で見た計算とそっくり同じに進めて，(5.1.10)（の二つ目の関係）を使えば，

$$\begin{aligned}\langle \hat{m}^2 \rangle_{\beta,H}^{\mathrm{can}} &= \frac{{\mu_0}^2}{N^2} \sum_{j,k=1}^{N} \langle \hat{\sigma}_j \, \hat{\sigma}_k \rangle_{\beta,H}^{\mathrm{can}} \\ &= \frac{{\mu_0}^2}{N^2} \Biggl\{ \sum_{j=1}^{N} \langle (\hat{\sigma}_j)^2 \rangle_{\beta,H}^{\mathrm{can},j} + \sum_{\substack{j,k=1 \\ (j \neq k)}}^{N} \langle \hat{\sigma}_j \rangle_{\beta,H}^{\mathrm{can},j} \langle \hat{\sigma}_k \rangle_{\beta,H}^{\mathrm{can},k} \Biggr\}\end{aligned} \tag{5.3.14}$$

が得られる。$(\hat{\sigma}_j)^2$ は常に 1 をとる物理量（つまり，定数 1）であることに注意し，再びスピン一つの場合の期待値 (5.3.10) を用いれば，

$$\begin{aligned}\langle \hat{m}^2 \rangle_{\beta,H}^{\mathrm{can}} &= \frac{{\mu_0}^2}{N^2} \left(N + (N^2 - N) \{\tanh(\beta\mu_0 H)\}^2 \right) \\ &= {\mu_0}^2 \left(\{\tanh(\beta\mu_0 H)\}^2 + \frac{1 - \{\tanh(\beta\mu_0 H)\}^2}{N} \right)\end{aligned} \tag{5.3.15}$$

であるから，(5.1.4) に従って磁化 $\hat{m}$ のゆらぎを求めれば，

$$\sigma_{\beta,H}^{\mathrm{can}}[\hat{m}] = \frac{\mu_0 \sqrt{1 - \{\tanh(\beta\mu_0 H)\}^2}}{\sqrt{N}} \leq \frac{\mu_0}{\sqrt{N}} \tag{5.3.16}$$

が得られる。磁化 $\hat{m}$ は μ_0 のオーダーの量だから，$N \gg 1$ のときには，ゆらぎ $\sigma_{\beta,H}^{\mathrm{can}}[\hat{m}]$ はきわめて小さい。(5.3.13) で求めた磁化の期待値は，磁化の確定値であることが再確認された。「確率を使いながら，決定的で，確定的な予言ができる」という理想的な状況になっている。

磁化 (5.3.13) のふるまいは，tanh そのものだが，念のため，$\beta\mu_0 H$ を横軸にとった $\langle\hat{m}\rangle^{\mathrm{can}}_{\beta,H}$ のグラフを図 5.3 に示す。たとえば，$\beta=(kT)^{-1}$ を一定に保って磁場 H を変化させると，磁場 H の正負に応じて磁化 $\langle\hat{m}\rangle^{\mathrm{can}}_{\beta,H}$ も正負の値をとる。また，磁場の絶対値が大きく $|\beta\mu_0 H|=\mu_0|H|/(kT)\gtrsim 2$ となるときには，磁化はほぼ $\pm\mu_0$ という飽和した値をとることもわかる。逆に，磁場 H を（たとえば）正の値に固定して β を変化させるときは，β が大きい低温では磁化は大きくなり，β が小さい高温では磁化は小さくなることがわかる。これは，低温では系はエネルギーの低い状態（今の場合は磁化の大きい状態）をとりたがり，高温では系は乱れた状態をとりたがるという一般的な傾向の現れと理解できる（4-3-1 節の最後を見よ）。

このように，外部磁場がないときには磁化がゼロで，磁場をかけたとき磁場と同じ方向の磁化が出現する現象を**常磁性** (paramagnetism) という。磁場がゼロでも磁化が残る強磁性の現象については，後に 11 章で議論する。

磁化が求まったので，さらに，**磁化率** (magnetic susceptibility) と呼ばれる量を

$$\chi(\beta) := \frac{\partial}{\partial H}\langle\hat{m}\rangle^{\mathrm{can}}_{\beta,H}\bigg|_{H=0} \tag{5.3.17}$$

により定義する。これは，今調べているモデルだけでなく，一般的な磁性の問題で使われる定義である。磁場 0 における磁化の H 微分だから[28]，「わずかに磁場をかけたとき，系がどの程度，磁石になりやすいか」の目安と

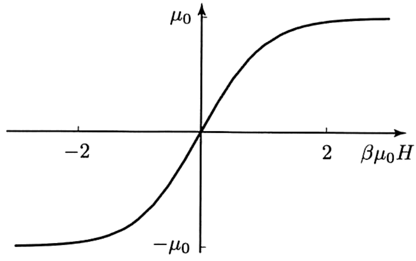


図 5.3　磁化の期待値（というより，確定値）$\mu_0\tanh(\beta\mu_0 H)$ (5.3.13) のグラフ。横軸は $\beta\mu_0 H$ にとった。β を一定にして H を変えた場合，H を一定にして β を変えた場合，それぞれの，磁化のふるまいが読み取れる。

28）$H=0$ としない磁化率と区別するため，ここで定義したものを「ゼロ磁場での磁化率 (zero-field susceptibility)」と呼ぶこともある。

考えることができる。ここで調べている N 個のスピンの系の磁化の関数形 (5.3.13) を定義 (5.3.17) に代入して，微分を計算すれば，ただちに

$$\chi(\beta) = {\mu_0}^2 \beta = \frac{{\mu_0}^2}{kT} \tag{5.3.18}$$

という磁化率が得られる。このように，高温で磁化率が絶対温度に反比例して減少するというふるまいは，多くの磁性体で普遍的に見られるため，**キュリー[29)]の法則** (Curie's law) と呼ばれている。キュリーが実験的に見いだしたこのような法則を，ミクロな電子論と統計力学に基づいて説明したのは，ランジュヴァン[30)]である[31)]。

熱力学関数

独立な部分からなる系の分配関数は，(5.1.9) のように，すべての部分系の分配関数の積に等しい。ここでは，N 個のスピンがすべて等価だから，スピン一つの場合の (5.3.9) の結果から直ちに

$$Z_N(\beta, H) = \{Z_1(\beta, H)\}^N = \{2\cosh(\beta\mu_0 H)\}^N \tag{5.3.19}$$

が得られる。

(5.1.5) を使えば，ヘルムホルツの自由エネルギーは，

$$F(\beta, H, N) = -\frac{1}{\beta}\log Z_N(\beta, H) = -NkT\log\left\{2\cosh\frac{\mu_0 H}{kT}\right\} \tag{5.3.20}$$

となる。β ではなく，T を使って書いたのは，エントロピーの計算につなげたいからだ。(5.1.8) を使って，少し計算すると

$$S(\beta, H, N) = -\frac{\partial}{\partial T}F(\beta, H, N)$$

29） Pierre Curie (1859-1906) フランスの物理学者。有名なマリー・キュリーの夫。1903 年には，放射能の研究でマリーと共にノーベル賞を受賞している。マリーとの共同研究以外にも，圧電効果の発見，磁性の基礎的な研究など，すぐれた業績を上げている。強磁性の相転移温度（11 章を参照）はキュリー温度と呼ばれる。四十代半ばという若さで，交通事故で命を落とした。

30） Paul Langevin (1872–1946) フランスの物理学者。ピエール・キュリーの学生で，古典電子論と統計力学を駆使して反磁性と常磁性の理論をつくった。他にもブラウン運動の理論など，優れた業績が多い。彼の名を冠したランジュヴァン方程式は典型的な確率微分方程式として今日でも活発な研究対象になっている。

31） ただし，当時は電子スピンの性質は知られていなかったので，彼は三次元的に自由に回転できるベクトル的な磁気モーメントの平衡状態の計算を行なった。

$$= Nk \log\left\{2\cosh\frac{\mu_0 H}{kT}\right\} - \frac{N\mu_0 H}{T}\tanh\frac{\mu_0 H}{kT} \qquad (5.3.21)$$

が得られる。この表式をよく見ると，この系のエントロピーは H/T という量のみを介して H と T に依存していることがわかる。熱力学によれば，系と外界との熱のやりとりのない状況で系にゆっくりとした操作を施す断熱準静操作で，エントロピーは変化しない。この常磁性体がはじめ絶対温度 T_1，外部磁場 H_1 のもとで平衡にあったとする。系を断熱環境に置き，磁場を H_1 から H_2 までゆっくりと変化させると，H/T が一定に保たれるので，最終的な系の温度は

$$T_2 = \frac{H_2}{H_1}T_1 \qquad (5.3.22)$$

となるはずだ。つまり，磁場を減らすことで，系の温度を下げることができるのである。これは実際に物質の温度を下げるために用いられる方法で，**断熱消磁** (adiabatic demagnetization) と呼ばれている[32)]。この方法で，10^{-3} K といった低温が実現できる。

5-3-3　二つずつのスピンが相互作用する系

応用問題として，スピンの間の相互作用の効果を取り入れた簡単なモデルの平衡状態の性質を調べよう。

図 5.4 のように，結晶が完全に一様ではなく，二つずつの原子がペアになって近い距離に寄っているとしよう。原子の距離が近いと，それぞれの原子のまわりにいる電子の軌道に重なり合いが生じ，その結果として，スピンのあいだに相互作用が働く。このような相互作用はハイゼンベルク[33)]の**交換相互作用** (exchange interaction) と呼ばれている[34)]。

スピンの総数 N を偶数とし，スピンに $j = 1, 2, \ldots, N$ と通し番号をつける。エネルギー固有状態は，スピン変数の組 $(\sigma_1, \ldots, \sigma_N)$ で指定される。

32） 実際の断熱消磁では磁場を突然 0 にする。「準静」という条件は満たされないが，それでも温度は下がる。

33） Werner Karl Heisenberg (1901–1976) ドイツの理論物理学者。量子力学を完成させた天才たちの一人。シュレディンガーが波動関数を用いた定式化を完成させたのに対して，彼は行列を用いた定式化を完成させた（両者は同じ理論の別な表現であることがシュレディンガーによって示された）。原子核物理学や場の量子論などにも多くの業績がある。1932 年にノーベル賞。

34） 二つの電子の「交換」が要(かなめ)になっているからこう呼ぶのだが，その真の意味を知るには，多体系の量子論とスピンの量子力学的な取り扱いを学ぶ必要がある。

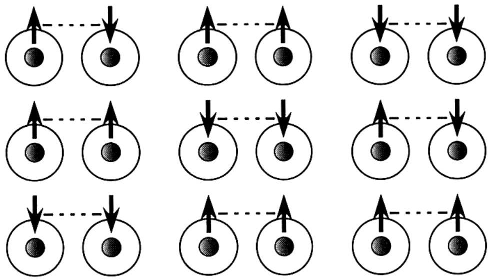


図 5.4 二つずつのスピンが相互作用する系の大ざっぱなイメージ。二つずつの原子がペアになって近い距離にあるため，それらのスピンどうしが相互作用し合う。図は，$J>0$ の場合を想定して，多くのペアで二つのスピンの向きが揃うように描いた。

スピン 1 と 2，スピン 3 と 4，一般に，スピン $2i-1$ と $2i$ が隣り合って相互作用し合っているとしよう。ハイゼンベルクの交換相互作用をそのまま扱うのは手に余るので（問題 5.4 を参照），簡単化した相互作用をもつ系を考え，エネルギー固有状態 $(\sigma_1,\ldots,\sigma_N)$ に対応するエネルギー固有値を，

$$E_{(\sigma_1,\ldots,\sigma_N)}=-J\sum_{i=1}^{N/2}\sigma_{2i-1}\sigma_{2i}-\mu_0 H\sum_{j=1}^{N}\sigma_j \tag{5.3.23}$$

とする。第一項がスピン間の相互作用のエネルギーであり，第二項が外部磁場と個々のスピンの相互作用のエネルギーである。J は交換相互作用定数といわれる物質固有のパラメターであり，物質に応じて，正負両方の符号をとる。$\sigma_j=\pm1$ だから，スピン間の相互作用エネルギーは二つのスピンの相対的な向きにだけ依存することに注意しよう。具体的には，

$$-J\sigma_{2i-1}\sigma_{2i}=\begin{cases}-J, & \sigma_{2i-1}=\sigma_{2i}\text{ のとき}\\ J, & \sigma_{2i-1}\neq\sigma_{2i}\text{ のとき}\end{cases} \tag{5.3.24}$$

となるから，$J>0$ なら隣り合うスピンは互いに同じ向きを向きやすく，$J<0$ なら隣り合うスピンは互いに逆の向きを向きやすいことになる。

この系の逆温度 β での平衡状態の性質を調べ，特に（ゼロ磁場での）比熱と磁化率のふるまいを知りたい。まず，エネルギー (5.3.23) を

$$E_{(\sigma_1,\ldots,\sigma_N)}=\sum_{i=1}^{N/2}\{-J\sigma_{2i-1}\sigma_{2i}-\mu_0 H(\sigma_{2i-1}+\sigma_{2i})\} \tag{5.3.25}$$

と書き直す。波括弧の中には，スピン $2i-1$ と $2i$ に関わる量だけが登場している。よって，この系を「相互作用し合う二つのスピンのペア」という，互いに独立な小さな系が $N/2$ 個集まったものとみなすことができる。あとは，5-1 節にまとめた処方箋に従って計算すればよい。

独立な部分からなる系を扱うための常套手段として，基本となる一つの系だけを取り出してきて考察する。この場合はスピン 1 と 2 のペアからなる系を考えればいい。エネルギー固有状態は，(σ_1, σ_2) のように二つのスピン変数の組で指定される。それぞれが ±1 の二値をとるから，全体としては四つのエネルギー固有状態がある。対応するエネルギーは，もちろん $E_{(\sigma_1,\sigma_2)} = -J\sigma_1\sigma_2 - \mu_0 H(\sigma_1 + \sigma_2)$ だ。計算を進める際には，四つのエネルギー固有状態と，それらに対応する代表的な物理量を

(σ_1, σ_2)	$(1,1)$	$(1,-1)$	$(-1,1)$	$(-1,-1)$
$\sigma_1\sigma_2$	1	-1	-1	1
$\sigma_1 + \sigma_2$	2	0	0	-2
$E_{(\sigma_1,\sigma_2)}$	$-J-2\mu_0 H$	J	J	$-J+2\mu_0 H$

(5.3.26)

のように表にまとめておくと便利だ。

まず，スピン二つの系の分配関数は，定義 (5.1.1) と表 (5.3.26) を見ながら四つの状態を足し上げることで，

$$\begin{aligned} Z_2(\beta, H) &= e^{\beta J + 2\beta\mu_0 H} + e^{-\beta J} + e^{-\beta J} + e^{\beta J - 2\beta\mu_0 H} \\ &= 2\{e^{\beta J}\cosh(2\beta\mu_0 H) + e^{-\beta J}\} \end{aligned} \tag{5.3.27}$$

と計算できる。また，二つのスピンの和 $\hat{\sigma}_1 + \hat{\sigma}_2$ の期待値は，やはり定義 (5.1.3) と表 (5.3.26) をにらみながら計算すると，

$$\langle \hat{\sigma}_1 + \hat{\sigma}_2 \rangle_{\beta,H}^{\text{can}} = \frac{2e^{\beta J + 2\beta\mu_0 H} - 2e^{\beta J - 2\beta\mu_0 H}}{Z_2(\beta, H)} = \frac{2e^{\beta J}\sinh(2\beta\mu_0 H)}{e^{\beta J}\cosh(2\beta\mu_0 H) + e^{-\beta J}} \tag{5.3.28}$$

となる。

あとは，分配関数についての (5.1.9) と期待値についての (5.1.10) を用いて，ここから全系の情報を引き出せばよい。

分配関数は，スピン二つの系の分配関数を $N/2$ 乗するだけだから，

$$Z_N(\beta, H) = \Big(2\{e^{\beta J}\cosh(2\beta\mu_0 H) + e^{-\beta J}\}\Big)^{N/2} \tag{5.3.29}$$

となる。一般公式 (5.1.6) からスピン一つあたりのエネルギーの期待値を求めると，

$$\frac{\langle \hat{H} \rangle^{\text{can}}_{\beta,H}}{N} = -\frac{1}{N}\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z_N(\beta,H)$$
$$= -\frac{J\{e^{\beta J}\cosh(2\beta\mu_0 H) - e^{-\beta J}\} + 2\mu_0 H e^{\beta J}\sinh(2\beta\mu_0 H)}{2\{e^{\beta J}\cosh(2\beta\mu_0 H) + e^{-\beta J}\}} \tag{5.3.30}$$

だが，特に $H=0$ の場合にかぎると，これは

$$\frac{\langle \hat{H} \rangle^{\text{can}}_{\beta,0}}{N} = -\frac{J}{2}\frac{e^{\beta J} - e^{-\beta J}}{e^{\beta J} + e^{-\beta J}} = -\frac{J}{2}\tanh(\beta J) = -\frac{J}{2}\tanh\left(\frac{J}{kT}\right) \tag{5.3.31}$$

という簡単な形にまとめられる。よって磁場が 0 のときのスピン一つあたりの比熱が

$$c(T) := \frac{d}{dT}\left(\frac{\langle \hat{H} \rangle^{\text{can}}_{\beta,0}}{N}\right) = \frac{J^2}{2kT^2}\left(\cosh\left(\frac{J}{kT}\right)\right)^{-2} \tag{5.3.32}$$

と求められる。これは，すぐ後で見る二準位系の比熱 (5.4.2) と全く同じ形をしている。5-4-1 節で見るように，このような比熱は高温と低温で 0 に近づき，途中の温度（この系では $kT/|J| \sim 0.8$ 付近）でピークをとる（図 5.6 を参照)。また，$H=0$ での比熱 (5.3.32) は $|J|$ のみに依存し，相互作用の符号によらないことにも注意しよう。

ここでも磁化 $\hat{m}$ を (5.3.11) により定義すると，互いに独立な部分からなる系の期待値の性質 (5.1.10) を使い，(5.3.28) の結果から直ちに

$$\langle \hat{m} \rangle^{\text{can}}_{\beta,H} = \frac{\mu_0}{2}\frac{2e^{\beta J}\sinh(2\beta\mu_0 H)}{e^{\beta J}\cosh(2\beta\mu_0 H) + e^{-\beta J}}$$
$$= \frac{\mu_0}{2}\frac{2e^{\beta J}\{2\beta\mu_0 H + O((\beta\mu_0 H)^3)\}}{e^{\beta J}\{1 + O((\beta\mu_0 H)^2)\} + e^{-\beta J}} \tag{5.3.33}$$

となる。次に備えて H に関わる部分を展開しておいた。磁化 (5.3.33) を H で微分して $H=0$ とすれば，磁化率 (5.3.17) が出る。上の展開に注意すれば計算は簡単で，

$$\chi(\beta) := \left.\frac{\partial}{\partial H}\langle \hat{m} \rangle^{\text{can}}_{\beta,H}\right|_{H=0} = \frac{2{\mu_0}^2\beta}{1 + e^{-2\beta J}} \tag{5.3.34}$$

というコンパクトな結果が得られる。

磁化率 (5.3.34) のふるまいは興味深いので，少し詳しく見ておこう（図 5.5)。

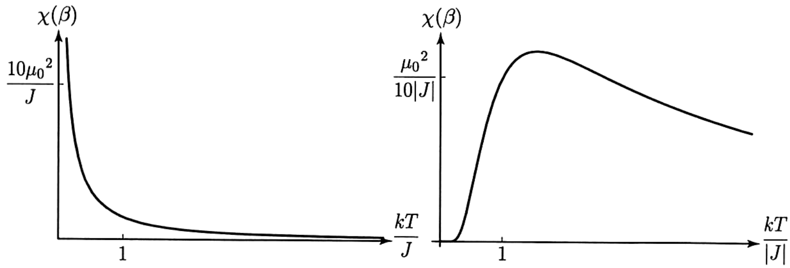


図 5.5　磁化率 (5.3.34) のグラフの概形。左が $J>0$，右が $J<0$ の場合。低温でのふるまいは J の正負によって大きく変わる。右のグラフでは，磁化率は $kT/|J| \sim 1.6$ 程度でピークをとる。高温での磁化率のふるまいは J の正負によらない（二つのグラフの縦軸のスケールが違うことに注意）。

まず系の温度が十分高く，$\beta|J| \ll 1$（つまり $kT \gg |J|$）が成り立つとしよう。このときは，$e^{-2\beta J} \simeq 1$ であり，

$$\chi(\beta) \simeq {\mu_0}^2\beta = \frac{{\mu_0}^2}{kT} \tag{5.3.35}$$

が成り立つ。これは，スピン間の相互作用のないときに見られたキュリー則 (5.3.18) そのものである。キュリー則が温度が高い領域での普遍的な形であることの一端を見たことになる。次に温度が低く，$\beta|J| \gg 1$（つまり $kT \ll |J|$）が成り立つとしよう。今度は，相互作用 J の符号にも注意を払う必要がある。まず，$J>0$ とすると，この低温領域では $e^{-2\beta J} \ll 1$ なので，

$$\chi(\beta) \simeq 2{\mu_0}^2\beta = \frac{2{\mu_0}^2}{kT} \tag{5.3.36}$$

となり，$\beta \nearrow \infty$（つまり $T \searrow 0$）で磁化率は発散する。相互作用のないときの磁化率 (5.3.18) と似ているが，全体がちょうど倍になっている。これは，低温では相互作用の効果でペアになっているスピンが揃い，磁気モーメント $2\mu_0$ を持つ一つのスピンのようにふるまっていることを意味している[35]。$J<0$ の場合，低温での磁化率のふるまいは全く異なっている。今度は $e^{-2\beta J} \gg 1$ となるから，磁化率は，

35）すると，スピン二つでの磁化率は $(2\mu_0)^2\beta$ となり，これをスピン一つあたりに直すと (5.3.36) になる。

$$\chi(\beta) \simeq \frac{2{\mu_0}^2\beta}{e^{-2\beta J}} = 2{\mu_0}^2\beta\, e^{2\beta J} \qquad (5.3.37)$$

のようにふるまう。ここで，$\beta \nearrow \infty$（つまり $T \searrow 0$）で $e^{2\beta J}$ は急激に 0 に収束する関数である。(5.3.18) や (5.3.36) とは違って，低温で磁化率はゼロになる。これは，相互作用の効果で，ペアになっているスピンが互いに逆向きを向いてしまい，実質的な磁気モーメントがゼロになってしまうことの現れである。結局 $J < 0$ のとき，磁化率 $\chi(\beta)$ は図 5.5 の右図のように，ある温度でピークをもつ。こうして，磁化率のふるまいには，相互作用 J の大きさだけでなく符号の効果も明確に現れることがわかった。

これまでは，系のミクロなパラメターを知って，マクロな観測量である比熱や磁化率を計算するという立場をとってきた。しかし，実際の磁性体を研究する場合は，まずマクロな観測量を知ることになる。比熱や磁化率の測定結果を (5.3.32), (5.3.34) の関数形と比較すれば，μ_0 と J というミクロなパラメターが推定できるのである。

5-4　比熱の一般的なふるまい

エネルギーはすべての物理系に共通する物理量であり，その変化を表す比熱（あるいは，熱容量）はもっとも基本的な熱力学的な量である。この節では具体的なモデルを離れ，平衡状態での比熱に関して，一般的に成立する性質を考察する。もちろん，すべての系に通用する一般論などはないので，ある種の性質をもった系に共通する（ほどほどに普遍的な）ふるまいを見ることを目指す。5-4-1 節では，基本となる二準位系の比熱を調べ，特徴的なピークが出現することを見る。5-4-2 節では同様のピークがより一般的な状況で出現することを見る。最後に，5-4-3 節で高温での比熱のふるまいを調べる。

この節はやや抽象的なので，初学者は 5-4-1 節だけを見れば十分だろう。

5-4-1　二準位系の比熱

まず，ごく簡単な練習問題として，4-3-1 節でも扱った二準位系の比熱のふるまいを調べておく。基本となるミクロな系は $i = 1, 2$ という二つのエネルギー固有状態をもち，それぞれのエネルギー固有値は E_1, E_2 である。これらの差を $\mathit{\Delta} E := E_2 - E_1 > 0$ とした。これだけではマクロな系にな

らないので，これと全く同じものが N 個集まった（相互作用のない）マクロな系を考える。もちろん，エネルギーや比熱の計算だけなら，構成要素が一つのミクロな系でも，N 個の系でも結果は同じになる。

構成要素一つの分配関数は $Z_1(\beta) = e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}$ だから，要素一つあたりのエネルギーの期待値は

$$\frac{\langle \hat{H} \rangle_\beta^{\mathrm{can}}}{N} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_1(\beta) = \frac{E_1 + E_2\, e^{-\beta \Delta E}}{1 + e^{-\beta \Delta E}} = E_1 + \frac{\Delta E}{e^{\beta \Delta E} + 1} \tag{5.4.1}$$

である。これを素直に微分すれば，比熱が

$$c(T) := \frac{d}{dT}\left(\frac{\langle \hat{H} \rangle_\beta^{\mathrm{can}}}{N}\right) = \frac{(\Delta E)^2}{kT^2} \frac{e^{\beta \Delta E}}{(e^{\beta \Delta E} + 1)^2}$$
$$= \frac{(\Delta E)^2}{kT^2} \left\{ 2 \cosh\left(\frac{\Delta E}{2kT}\right) \right\}^{-2} \tag{5.4.2}$$

となることがわかる。

こういう関数を見たら，低温と高温の極限での漸近的なふるまいを調べる。表式 (5.4.2) に登場する温度に関わる無次元量は $\Delta E/(kT)$ だから，kT が ΔE に比べて小さいか大きいかで低温と高温が特徴づけられる。まず，$kT \ll \Delta E$ となる低温では，前にある $1/T^2$ が発散の傾向を示す。ところが，$\cosh(\Delta E/(2kT)) \simeq e^{\Delta E/(2kT)}/2$ でありこれは急激に大きくなる。よって全体として比熱は急激に 0 に近づく。他方，$kT \gg \Delta E$ となる高温では，$1/T^2$ は 0 に近づき，$\cosh(\Delta E/(2kT))$ は 1 に近づくから，比熱全体は $1/T^2$ に比例してゼロに近づく。結局，低温でも高温でも比熱はゼロに近づくので，途中の温度で比熱が最大になるピークがあると予想される。実際，比熱 $c(T)$ は図 5.6 のグラフのようにふるまい，$kT/\Delta E \simeq 0.42$ となる温度でピークをもつ。

このような比熱を，**ショットキー**[36]**型の比熱** (Schottky type specific heat) という。二準位の自由度を含むような物質では，低温で (5.4.2) で表されるような比熱のピークが観測され，準位間隔の同定に利用される。

ショットキー型の比熱の低温でのピークと，高温での減衰は，いずれもより一般的な系で見られる普遍的なふるまいである。続く二つの節で，そ

36） Walter Hermann Schottky (1886–1976) ドイツの物理学者。ジーメンスという企業にいた頃に真空管の変種のテトロードを発明。彼が発見したショットキー効果はショットキーダイオードに応用されている。

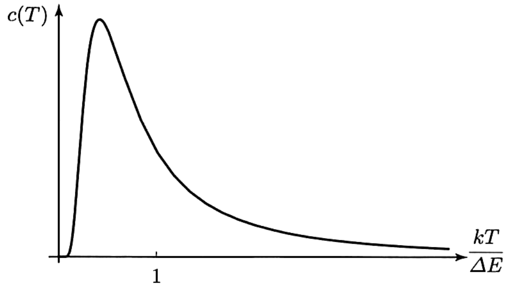


図 5.6　ショットキー型の比熱 (5.4.2) のグラフの概形。比熱は，$kT/\Delta E \sim$ 0.4 近辺でピークをとる。

れぞれのふるまいについて考察しよう。

5-4-2　低温での比熱のピーク

上で調べたような比熱のピークは，完全な二準位系にかぎらず，多くの場面で見られる。以下では，ゼロでない励起エネルギーをもった局所的な励起が支配的な系では，比熱にピークが現れることを見ておこう。

体積 V の一様な物質を考える。この系のもっとも低いエネルギー固有値（基底エネルギー）を E_{GS} とする。エネルギー固有値 E_{GS} をもつエネルギー固有状態（つまり基底状態）は一つしかないと仮定する。E_{GS} より大きいエネルギーをもつエネルギー固有状態を，一般に，励起状態という。この系では，エネルギーの低い励起状態が，基底状態の一部分を局所的に「いじる」ことによって作られると仮定しよう。基底状態へのこのような局所的な変形のことを，「局所的な励起」と呼ぶ。局所的な励起が，系のあちらこちらにバラバラと複数できているというのが，一般的な低エネルギーの励起状態であるとする[37)]。

議論を定量的にするため，一つの局所的な励起を作ることでエネルギーが $\Delta E > 0$ だけ増加するとしよう。励起が n 個作られていれば，系のエネルギーは $E_{\mathrm{GS}} + n\Delta E$ になる。系の温度が十分低いと仮定する。$\beta(E_i - E_{\mathrm{GS}}) \gg 1$ となるような励起状態 i は，ボルツマン因子が $e^{-\beta E_i} \ll e^{-\beta E_{\mathrm{GS}}}$ を満たすので，平衡状態の性質には寄与しないと期待される。そこで，それほど多

37)　いったん励起した部分は，それ以上の高い励起状態には上がらないと仮定している。たとえば，5-5 節で見るように，調和振動子の場合は，いくらでも高い励起状態があるので，性質が根本的に変わってくる。

くない個数の局所的な励起をもつ励起状態だけを取り入れた近似理論をつくろう。

基底状態に一つの局所的な励起を作るやり方の総数は，体積に比例しているはずだから，V/v と書けるだろう。v は体積の次元をもつ定数である。n があまり大きくなければ，n 個の励起を作るやり方の総数は，おおよそ，$(V/v)^n/n!$ 程度とみつもることができる。各々の励起を置く場所が V/v 通りあるとし，また，異なった励起を重複して数えないように $n!$ で割った。

このような大らかな近似の範囲で，十分に低温での分配関数 (5.1.1) は，

$$\begin{aligned} Z_V(\beta) &\simeq e^{-\beta E_{\rm GS}} + \sum_{n=1} \frac{(V/v)^n}{n!} e^{-\beta(E_{\rm GS}+n\Delta E)} \\ &\simeq e^{-\beta E_{\rm GS}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(\frac{V}{v}e^{-\beta\Delta E}\right)^n \\ &= \exp\Big[-\beta E_{\rm GS} + \frac{V}{v}e^{-\beta\Delta E}\Big] \end{aligned} \tag{5.4.3}$$

という形にまとめられる[38)]。

いつものようにエネルギーの期待値の公式 (5.1.6) を使えば，

$$\langle \hat{H}\rangle_\beta^{\rm can} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z_V(\beta) \simeq E_{\rm GS} + V\frac{\Delta E}{v}e^{-\beta\Delta E} \tag{5.4.4}$$

となる。ここから，単位体積あたりの比熱を求めれば，

$$c(T) := \frac{d}{dT}\left(\frac{\langle \hat{H}\rangle_\beta^{\rm can}}{V}\right) \simeq \frac{(\Delta E)^2}{vkT^2}e^{-\Delta E/(kT)} \tag{5.4.5}$$

という結果が得られる。これは，定性的には図 5.6 のショットキー型の比熱とほとんど同じ形で，$T \searrow 0$ で急激に 0 に近づき，$kT/\Delta E = 1/2$ でピークをもつ。高温では比熱は $1/T^2$ に比例して減衰するが，近似の性質からして，高温での結果は信頼できないことに注意しよう。

以上の考察から，ショットキー型の比熱のピークの本質は，系の低エネルギー励起状態が，正の励起エネルギーをもつ局所的な励起で記述できることだと言える。$kT \sim \Delta E/2$ 程度の温度になると，熱エネルギーによって局所的な励起が次々と作られるために，比熱のピークが生じると解釈できる。

---

38)　n はあまり大きくないと言いつつ，ここでは和の上界を無限に広げている。十分に低温なので，n が大きい方の項は（きわめて小さく），あってもなくても変わらないから，これは許される。

5-4-3 有限状態系の高温での比熱

高温での比熱について，一般的に言えることを考えておこう。

分子（あるいは，一般には，構成粒子）が運動する自由度のある系なら，十分高温では，運動エネルギーが支配的になり，様々な相互作用の効果は無視できるようになるはずだ。そのときは，理想気体の結果 (5.2.6) と同じになり，エネルギーの期待値は

$$\langle \hat{H} \rangle_\beta^{\mathrm{can}} \simeq \frac{3N}{2} kT \tag{5.4.6}$$

となる。よって熱容量は $(3/2)kN$ という一定値に近づくと予想される[39)]。

以下で見るように，スピン系のように，系のとりうる状態数が有限でエネルギー固有値に上界があるような場合は，事情が全く変わってくる。

一般の，互いに独立な小さな部分からなる系を考える。以下，一つの部分系に着目して熱容量を評価する。そうすれば，全系について部分系一つあたりの比熱を求めたのと同じ結果が出る。

部分系のエネルギー固有状態は $i = 1, 2, \ldots, n$ の有限個しかないとする。もっともエネルギーの低いエネルギー固有状態を $i = 1$ としよう。そして，温度が十分に高く，

$$\beta(E_i - E_1) \ll 1 \tag{5.4.7}$$

がすべての $i = 2, \ldots, n$ について成立するとしよう。すると，ボルツマン因子を β について二次までテイラー展開することで，分配関数 (5.1.1) は，

$$\begin{aligned} Z(\beta) &= e^{-\beta E_1} \sum_{i=1}^{n} e^{-\beta(E_i - E_1)} \\ &\simeq e^{-\beta E_1} \sum_{i=1}^{n} \left\{ 1 - \beta(E_i - E_1) + \frac{\beta^2}{2}(E_i - E_1)^2 \right\} \\ &= n\, e^{-\beta E_1} \left\{ 1 - \beta\, \overline{\Delta E} + \frac{\beta^2}{2}\, \overline{(\Delta E)^2} \right\} \end{aligned} \tag{5.4.8}$$

という形に近似できる。ただし，

$$\overline{\Delta E} := \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (E_i - E_1), \qquad \overline{(\Delta E)^2} := \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (E_i - E_1)^2 \tag{5.4.9}$$

は励起エネルギーとその二乗の算術平均。

公式 (5.1.6) によってエネルギーの期待値を求め，β の一次までを残せば，

39） ただし，分子に回転や振動の自由度があるときには，その寄与も考慮しなくてはならない。5-7 節を見よ。

$$\langle \hat{H} \rangle_\beta^{\mathrm{can}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z(\beta) \simeq E_1 + \frac{\overline{\Delta E} - \beta\,\overline{(\Delta E)^2}}{1 - \beta\,\overline{\Delta E} + (\beta^2/2)\overline{(\Delta E)^2}}$$
$$\simeq E_1 + \overline{\Delta E} - \beta\{\overline{(\Delta E)^2} - (\overline{\Delta E})^2\} \qquad (5.4.10)$$

と評価できる。エネルギーの期待値を β の一次まで求めるために，分配関数を β の二次まで計算する必要があったことに注意。

対応する比熱を求めれば

$$c(T) := \frac{d}{dT} \langle \hat{H} \rangle_\beta^{\mathrm{can}} \simeq \frac{\overline{(\Delta E)^2} - (\overline{\Delta E})^2}{kT^2} \qquad (5.4.11)$$

となり，比熱は高温側では $1/T^2$ に比例して減衰することがわかった[40)]。

有限状態の系では，(5.4.7) が成立するほどの高温では，すべての状態がバラバラに出現するようになり，エネルギーはほぼ一定値をとるようになる。そのため，比熱は 0 に近づいていくのである。もちろん，現実的には，厳密に有限状態の系は存在しない。現実の物質には様々な自由度が存在して，実際に観測される比熱は異なった部分からの寄与の和になる。それらのうち，スピンのような有限状態しかとらない自由度の寄与は，このように $1/T^2$ に比例して小さくなっていくということである。

5-5　調和振動子の平衡状態

基本的な量子系である**調和振動子** (harmonic oscillator) の平衡状態を調べておこう。一般に，何らかの物理的自由度が安定な配置のまわりで微小に振動する様子は調和振動子で記述できる。そのため，調和振動子として扱える問題はきわめて多い。すぐ後の 6 章と 7 章で，固体の比熱と黒体輻射という重要な（というより，すばらしい）例を詳しく扱うので，ここでは一般的な結果を簡単に見ておこう。

一自由度の調和振動子

もっとも基本的な一自由度の調和振動子の系を考える。たとえば，バネ定数 κ の理想的なバネに質量 m の粒子がついた（大学入試のような）系を

40）　ここに現れた $\overline{(\Delta E)^2} - (\overline{\Delta E})^2$ という量は $\beta = 0$ でのエネルギーのゆらぎと解釈できる。比熱とエネルギーのゆらぎを結ぶ (4.3.12) の関係の特殊な場合が得られたことになる。よって，(4.3.12) を出発点にして (5.4.11) を導くという方法もあるのだが，近似の成立条件なども明確にするため，このような直接的な方法をとった。

想定すればよい。バネが自然長をとる状態からの粒子の位置のずれを x と表せば，古典的な運動方程式は

$$m\,\ddot{x}(t) = -\kappa\,x(t) \tag{5.5.1}$$

である。固有角振動数を $\omega := \sqrt{\kappa/m}$ とすれば，この運動方程式の一般解は $x(t) = x_0 \cos(\omega t + \theta)$ と書ける（x_0, θ は初期条件で決まる任意定数)。また，バネのポテンシャルエネルギーは $V(x) = (\kappa/2)\,x^2$ だが，ω を使えば，$V(x) = (m\omega^2/2)\,x^2$ と書ける。

対応する量子系を考えよう。位置の演算子を $\hat{x}$，運動量演算子を $\hat{p}$ とする。質量 $m > 0$ と角振動数 $\omega > 0$ をパラメターにすると，調和振動子のハミルトニアンは，上のポテンシャルに対応して，

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\hat{p}^2 + m^2\omega^2\,\hat{x}^2) \tag{5.5.2}$$

と書ける（量子力学的な記法については 3-1-2 節を参照)。量子力学で学んだように，この系のエネルギー固有状態は $n = 0, 1, 2, \ldots$ という非負の整数で指定され，対応するエネルギー固有値は，

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \tag{5.5.3}$$

である[41)]。

一自由度の調和振動子は，もちろん，きわめてミクロな系であり，このままでは統計力学の対象にはならない。ここでは，多くの調和振動子が集まった系を扱う準備として，一自由度の調和振動子にカノニカル分布を適用した結果を調べておく。

エネルギー固有値 (5.5.3) がわかれば，カノニカル分布は機械的に適用できる。分配関数 (5.1.1) は，等比級数の和の公式さえ知っていれば，

$$Z(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = e^{-\beta\,\hbar\,\omega/2}\sum_{n=0}^{\infty}\left(e^{-\beta\,\hbar\,\omega}\right)^n = e^{-\beta\,\hbar\,\omega/2}\frac{1}{1 - e^{-\beta\,\hbar\,\omega}} \tag{5.5.4}$$

と簡単に計算できる。そこからエネルギーの期待値 (5.1.6) も

$$\langle\hat{H}\rangle_\beta^{\rm can} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z(\beta) = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\,\hbar\,\omega} - 1} \tag{5.5.5}$$

41) 量子力学を学んでいない読者は，そういうものだと思っていただくしかない。調和振動子という基本的な系のエネルギー固有値がこのようなきれいな形をとることは，きわめて興味深い。

と求められる。これは，プランク[42]が 1900 年の黒体輻射の理論（7 章を見よ）の中で補助的に導いた関係なので，もっとも古い量子論の関係の一つと言える[43]。1906 年に，アインシュタインが固体の比熱を論じた際に（6-1 節を見よ）より現代的な導出を見いだしている。このように，（量子論に基づく）統計力学の結果が，量子力学が完成するずっと前に導かれていたという事実は興味深い。

エネルギーの期待値 (5.5.5) の温度依存性を見ておこう (図 5.7)。ここでも指数の肩の無次元量 $\beta\hbar\omega = \hbar\omega/(kT)$ の大きさでふるまいが変わる。まず，$\beta\hbar\omega \gg 1$ つまり $kT \ll \hbar\omega$ で特徴づけられる低温領域を見よう。このとき $e^{\beta\hbar\omega} \gg 1$ だから (5.5.5) の第二項の分母がきわめて大きくなり，第二項は無視できる。けっきょく，エネルギーの期待値は，

$$\langle \hat{H} \rangle_\beta^{\mathrm{can}} \simeq \frac{\hbar\omega}{2} \tag{5.5.6}$$

のように，ほぼ「ゼロ点エネルギー」に等しい。一方，$\beta\hbar\omega \ll 1$ つまり $kT \gg \hbar\omega$ で特徴づけられる高温領域では，$e^{\beta\hbar\omega} \simeq 1 + \beta\hbar\omega + (\beta\hbar\omega)^2/2$ と近似しよう。これを (5.5.5) に代入すると，

$$\begin{aligned}\langle \hat{H} \rangle_\beta^{\mathrm{can}} &\simeq \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\beta\hbar\omega + (\beta\hbar\omega)^2/2} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{1}{\beta}\left(1 + \frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)^{-1} \\ &\simeq \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{1}{\beta}\left(1 - \frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) = \frac{1}{\beta} = kT \end{aligned} \tag{5.5.7}$$

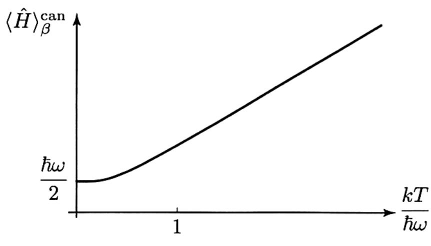


図 5.7　調和振動子のエネルギーの期待値 (5.5.5) のグラフの概形。高温側では，調和振動子の個性を失ってほぼ kT に等しくなる。低温では，角振動数 ω に依存する複雑な形になり，絶対零度ではゼロ点エネルギーの $\hbar\omega/2$ に収束する。

42）58 ページの脚注 8）を見よ。

43）プランクやアインシュタインの結果にはゼロ点エネルギー $\hbar\omega/2$ は含まれていない。しかし，物理的に意味があるのはエネルギーの変化だから，これは問題ではない。

となる。もとの表式 (5.5.5) はプランク定数 $\hbar$ にあらわに依存していたのに，この $\beta\hbar\omega$ の二次までの近似では，$\hbar$ が絶妙にキャンセルしてエネルギーの期待値の表式から消えてしまった。このようにして，自然は，われわれマクロな存在から「$\hbar$ を隠して」いるのだ！

$\beta\hbar\omega \ll 1$ という条件は，「温度が高い」とみるのが自然だが，あえて「$\hbar$ が小さい」とみることもできる。つまり，量子論の効果を表す $\hbar$ がゼロになる「古典的な極限」では調和振動子のエネルギーの期待値は (5.5.7) のように kT に等しくなる。5-6-2 節では，この事実を直接見る。

エネルギーの期待値を T で微分すれば，（振動子一つあたりの）比熱は

$$c(T) := \frac{d}{dT}\langle \hat{H} \rangle_\beta^{\mathrm{can}} = \frac{(\hbar\omega)^2}{kT^2}\frac{e^{\hbar\omega/(kT)}}{(e^{\hbar\omega/(kT)}-1)^2} = \frac{(\hbar\omega)^2}{kT^2}\left\{2\sinh\Bigl(\frac{\hbar\omega}{2kT}\Bigr)\right\}^{-2} \tag{5.5.8}$$

となる。これは，$kT \ll \hbar\omega$ の低温では，

$$c(T) \simeq \frac{(\hbar\omega)^2}{kT^2}e^{-\hbar\omega/(kT)} \tag{5.5.9}$$

と近似できる。ショットキー型の比熱 (5.4.2), (5.4.5) と同じように $T \searrow 0$ では急激に 0 に近づくことがわかる。ただし，$kT \gg \hbar\omega$ の高温（あるいは古典極限）では $c(T) \simeq k$ と一定値をとるようになり，ショットキー型のような減衰は示さない[44]。まとめれば，**$kT \gg \hbar\omega$ の高温領域では（古典的な極限の結果のとおり）比熱は一定値 k をとり，$kT \ll \hbar\omega$ の低温領域では（量子効果が現れて）比熱は急激に小さくなる**。誤解を恐れずに比喩を使うと，低温になると調和振動子は「凍って」しまって，もはや熱を吸収しなくなるのである。振動子が「凍る」温度が振動数 ω に依存することは，結晶の比熱の問題（6 章）と黒体輻射の問題（7 章）で本質的になってくる。図 5.8 に比熱のグラフを示した。

調和振動子の集まり

N 個の互いに独立な調和振動子が集まった系への拡張は自明である。振動子に $j = 1, 2, \ldots, N$ と名前をつけ，j 番目の振動子の角振動数を ω_j とする。全エネルギーの期待値は，明らかに各々の振動子のエネルギーの期待値の和だから，

44） これは，二準位の系とはちがって，調和振動子の固有エネルギーにいくらでも高いものがあることの現れと言っていいだろう（5-4-3 節を参照）。

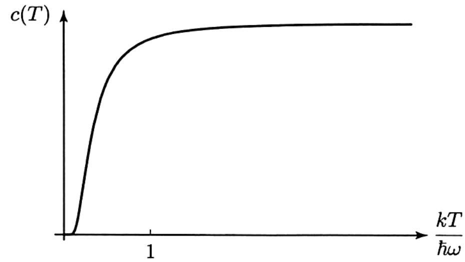


図 5.8　調和振動子の比熱 (5.5.8) のグラフの概形。低温では，図 5.6 のショットキー型の比熱と同様の立ち上がりを見せるが，ピークはもたず，そのまま一定値 k に近づいていく。

$$\langle \hat{H} \rangle_\beta^{\mathrm{can}} = \sum_{j=1}^{N} \left\{ \frac{\hbar\,\omega_j}{2} + \frac{\hbar\,\omega_j}{e^{\beta\,\hbar\,\omega_j} - 1} \right\} \tag{5.5.10}$$

と書ける。

個々の振動子が異なった振動数をもっているので，温度が十分に高いための条件は厳しくなる。全ての j について $\hbar\omega_j\beta \ll 1$ が成り立つことが必要だ。言いかえれば，$\omega_{\max}$ を $\omega_1, \ldots, \omega_N$ のうちの最大のものとするとき

$$kT \gg \hbar\omega_{\max} \tag{5.5.11}$$

が必要ということになる。この条件が満たされていれば，(5.5.7) に対応して，

$$\langle \hat{H} \rangle_\beta^{\mathrm{can}} \simeq NkT \tag{5.5.12}$$

が成り立つ。

5-6　古典的な粒子の系

この節では，多数の粒子（分子）からなる系において，量子力学の効果が無視できる場合の平衡状態の扱いについて述べる。これは，応用範囲のきわめて広い重要なテーマである。まず，5-6-1 節で一般の粒子系に適用できるカノニカル分布の古典極限について述べる。5-6-2 節では調和振動子の平衡状態を古典極限で調べ，エネルギー等分配則について議論する。5-6-3 節で基本的な応用である一様重力中の理想気体を調べる。5-6-4 節で扱う高分子鎖の弾性は，統計的な「場合の数」が観測可能なマクロな力を

生むという意味で，きわめて興味深い統計力学の問題である。

5-6-1　カノニカル分布の古典近似

古典近似での確率密度

本格的な導出は後回しにして，量子効果が無視できる状況で，カノニカル分布がどのような形をとるかを見よう。

質量 m の粒子 N 個からなる系を考える。粒子として，分子を考えるのが普通だが，（コロイド粒子のような）より大きな粒子でもかまわない。簡単のために，分子や粒子の回転・振動といった自由度は考慮しない[45)]。粒子間の相互作用と粒子に働く外力を表すポテンシャルを $V(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N)$ とする。ここでは，

$$V(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N)=\sum_{\substack{i,j=1\\(i>j)}}^{N}v_{\text{int}}(|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|)+\sum_{i=1}^{N}v_{\text{ext}}(\boldsymbol{r}_i) \tag{5.6.1}$$

のように，粒子間の二体相互作用ポテンシャル $v_{\text{int}}(\cdot)$ と外力のポテンシャル $v_{\text{ext}}(\cdot)$ からなる一般的なポテンシャルを考える。

後で詳しく見るように，個々の粒子の質量が十分に大きければ，あるいは，そうでなくても系の温度が十分に高ければ，量子力学に特有な効果は無視できる。力学で学んだように，古典的な系の（ミクロに見た）状態は，各々の粒子の位置 $\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N$ と運動量 $\boldsymbol{p}_1,\ldots,\boldsymbol{p}_N$ を列挙することで指定される。また，その状態は，古典的ハミルトニアン

$$H(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\ldots,\boldsymbol{p}_N)=\sum_{i=1}^{N}\frac{|\boldsymbol{p}_i|^2}{2m}+V(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N) \tag{5.6.2}$$

で表される確定したエネルギーをもつ。よって，位置・運動量を指定した古典力学的な状態 $(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\ldots,\boldsymbol{p}_N)$（あるいは古典力学の相空間[46)]での点）が量子系でのエネルギー固有状態に相当する役割を果たすと考えていいだろう（この節の最後で，これが正しいことを示す)。

これを認めれば，(4.2.13) のカノニカル分布の表式に従って，

45）単原子分子ならば回転・振動の自由度を考慮しなくてよい。それ以外の場合には，そういった自由度は，粒子の並進運動の自由度に大きな影響を及ぼさないと仮定して，考察の対象から外していると考える。分子の回転・振動の自由度の扱いについては，5-7 節を参照。

46）$(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\ldots,\boldsymbol{p}_N)$ という形の点すべてからなる $6N$ 次元の空間を相空間 (phase space) と呼ぶ。

$$（状態 (\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\ldots,\boldsymbol{p}_N) が出現する重み）$$
$$\propto \exp[-\beta H(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\ldots,\boldsymbol{p}_N)] \tag{5.6.3}$$

としてよい。「状態 $(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\ldots,\boldsymbol{p}_N)$ が出現する確率」といわずに「重み」としたのは，相空間には連続に点が分布しており，特定の一つの状態が出現する確率はゼロだからである。このような場合には，連続変数の確率の扱いをまとめた 2-3 節のやり方に従って確率を定式化する必要がある。

この系の逆温度 β での平衡状態を記述するカノニカル分布において，古典的な状態 $(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\ldots,\boldsymbol{p}_N)$ が出現する確率密度を $p^{(\mathrm{can},\beta)}(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\ldots,\boldsymbol{p}_N)$ とする。つまり，相空間の中に状態 $(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\ldots,\boldsymbol{p}_N)$ を含む体積 Δv の微小な領域をとったとき，系の状態がこの領域の中に入っている確率が $\Delta v\, p^{(\mathrm{can},\beta)}(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\ldots,\boldsymbol{p}_N)$ ということである。(2.3.10) のように確率密度は全空間で積分して 1 になるから，(5.6.3) を規格化すると，

$$p^{(\mathrm{can},\beta)}(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\ldots,\boldsymbol{p}_N) := \frac{e^{-\beta H(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\ldots,\boldsymbol{p}_N)}}{\int d^3\boldsymbol{r}_1\cdots d^3\boldsymbol{r}_N\, d^3\boldsymbol{p}_1\cdots d^3\boldsymbol{p}_N\, e^{-\beta H(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\ldots,\boldsymbol{p}_N)}} \tag{5.6.4}$$

となることがわかる。積分範囲は，運動量 $\boldsymbol{p}_i$ については三次元の（運動量）空間 $\mathbb{R}^3$ の全体とし，位置 $\boldsymbol{r}_i$ については運動が許される全空間領域とする。

マクスウェル・ボルツマン分布

ハミルトニアンの形 (5.6.2) を思い出すと，(5.6.3), (5.6.4) のボルツマン因子は，

$$e^{-\beta H(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\ldots,\boldsymbol{p}_N)} = e^{-\beta V(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N)} \prod_{i=1}^{N} e^{-\beta|\boldsymbol{p}_i|^2/(2m)} \tag{5.6.5}$$

のように，全粒子の位置 $(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N)$ に関わる部分と，各々の粒子の運動量に関わる部分に完全に分離することがわかる。特に運動量に注目すると，**古典系のカノニカル分布では，各々の粒子の運動量は，粒子の位置や他の粒子の運動量とは独立に，** $\exp[-\beta|\boldsymbol{p}|^2/(2m)] = \exp[-m|\boldsymbol{v}|^2/(2kT)]$ **という重みで分布する**と言える。規格化にも注意すれば，一つの粒子が速度 $\boldsymbol{v}$ をもつ確率密度は，

$$p^{(\text{M-B},\beta)}(\boldsymbol{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m|\boldsymbol{v}|^2}{2kT}\right] \tag{5.6.6}$$

となる。これは，統計力学の誕生前の 1859 年にマクスウェル[47]が気体分子運動論の研究から見いだした表式であり，マクスウェル・ボルツマン分布 (Maxwell-Boltzmann distribution) と呼ばれている。われわれが任意のポテンシャル中の任意の相互作用をもった粒子の系を扱っていることを思うと，この単純な結果が普遍的に成り立つことは衝撃的ですらある。

ミクロな状態の確率分布 $p^{(\text{can},\beta)}(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\ldots,\boldsymbol{p}_N)$ そのものは決して観測できないことは既に強調した（108 ページ）。一方，各々の分子の速度が独立に分布している状況では，数多くの分子の速度を測定しその頻度分布（ヒストグラム）をつくれば，実質的に，単一の分子の速度の確率分布が求められる[48]。気体については，そのような測定が古くから行なわれており，実験結果はマクスウェル・ボルツマン分布 (5.6.6) とみごとに一致する（図 5.9）。これはカノニカル分布の正当性の間接的な実験的検証の一つである。

期待値と分配関数

確率密度が (5.6.4) で与えられるから，任意の関数 $g(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\ldots,\boldsymbol{p}_N)$ の期待値は，

$$\langle \hat{g} \rangle_\beta^{\text{can}} = \frac{\int d^3\boldsymbol{r}_1\cdots d^3\boldsymbol{r}_N\, d^3\boldsymbol{p}_1\cdots d^3\boldsymbol{p}_N\, g\, e^{-\beta H(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\ldots,\boldsymbol{p}_N)}}{\int d^3\boldsymbol{r}_1\cdots d^3\boldsymbol{r}_N\, d^3\boldsymbol{p}_1\cdots d^3\boldsymbol{p}_N\, e^{-\beta H(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\ldots,\boldsymbol{p}_N)}} \tag{5.6.7}$$

と書ける[49]。ここで，関数を物理量とみなすことができるので，$\hat{g}$ という書き方をした。

確率密度 (5.6.4) あるいは期待値 (5.6.7) の分母に現れた規格化の因子は分配関数に対応するはずだ。ただし，ここで二つ注意すべきことがある。一つは，くり返し現れている（たとえば，62 ページの例 3-1-2.c, 5-2-2 節を見よ），異なった粒子を区別しないで数えることによる $N!$ の因子である。ここでも，積分で全ての状態を足し合わせるのだから，全体を $N!$ で割っておくことにする。もう一つは新しい問題だ。元来，和で定義した分配関数は無次元の量であるべきだが，(5.6.4), (5.6.7) の分母は積分だから $\{(\text{距離})\times(\text{運動量})\}^{3N}$

47） 9 ページの脚注 20）を見よ。
48） これは，4-3-3 節でミクロな系のカノニカル分布に意味を与えたのと同じ議論である。
49） 右辺分子の g は $g(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\ldots,\boldsymbol{p}_N)$ の略。

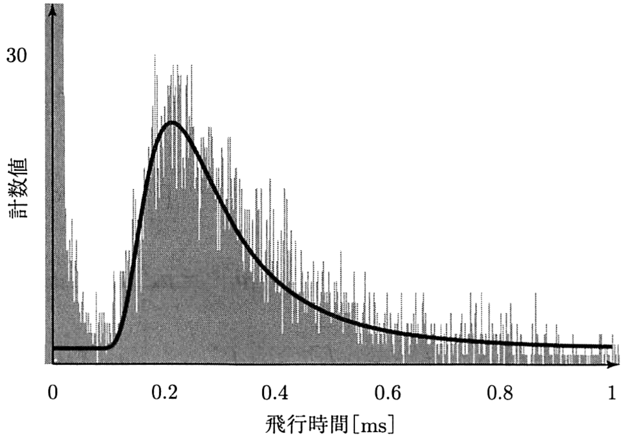


図 5.9　マクスウェル・ボルツマン分布の実験的検証の一例（学習院大学荒川研究室，荒川一郎，鶴岡豊による）。$T = 296$ K の酸化した銅の表面から反射してきたネオン分子の飛行時間（反射してきた分子に電子でマークをつけ，マークをつけてから検出器に入るまでの時間を求めた）に対して，観測された分子の個数をプロットしたヒストグラムを示す（左端のピークは光子によるもので分子の速度分布とは無関係）。飛行時間の短い分子は速度が速く，長い分子は速度が遅いことになる。チャンネル幅（時間の刻み幅）は 2 μs，飛行距離は 140 mm である。ここには加工していない生の測定データを示した。実測データには当然ゆらぎがあり測定装置のノイズなども含まれているが，得られたヒストグラムはマクスウェル・ボルツマン分布から求めた飛行時間分布の曲線と一致している。

という次元をもっている。積分全体を「(距離) × (運動量) の次元をもった基本的な定数」で割ることで，無次元化するのが望ましい。量子力学を学んだわれわれは，実際には位置と運動量は $\Delta r\,\Delta p \gtrsim h \simeq 6.626068 \times 10^{-34}$ Js という**不確定性関係** (uncertainty relation) を満たす範囲でしか決まらないことを知っている。プランク定数 $h = 2\pi\hbar$ は，相空間で単位となる体積であり，ここで積分を無次元化するために用いるのにうってつけだ。こうして，分配関数の古典近似の表式

$$Z(\beta) = \frac{1}{N!\,h^{3N}} \int d^3\boldsymbol{r}_1 \cdots d^3\boldsymbol{r}_N\, d^3\boldsymbol{p}_1 \cdots d^3\boldsymbol{p}_N\, e^{-\beta H(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\ldots,\boldsymbol{p}_N)} \tag{5.6.8}$$

が得られる[50)]。ただし，位置 $\boldsymbol{r}_i$ は運動が許される全空間領域で，運動量 $\boldsymbol{p}_i$ は $\mathbb{R}^3$ 全体で積分する。

重みが (5.6.5) のように位置と運動量で分離していることを利用すれば，分配関数の積分 (5.6.8) も，

$$Z(\beta) = \frac{1}{N!\,h^{3N}} \int d^3\boldsymbol{r}_1 \cdots d^3\boldsymbol{r}_N\, e^{-\beta\, V(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N)} \prod_{i=1}^{N} \int d^3\boldsymbol{p}_i\, e^{-\beta|\boldsymbol{p}_i|^2/(2m)} \tag{5.6.9}$$

と分離する。$\boldsymbol{p}_i = (p_\mathrm{x}, p_\mathrm{y}, p_\mathrm{z})$ と書くと，$|\boldsymbol{p}_i|^2 = {p_\mathrm{x}}^2 + {p_\mathrm{y}}^2 + {p_\mathrm{z}}^2$ だから，運動量についての積分は，

$$\begin{aligned}\int d^3\boldsymbol{p}_i\, e^{-\beta|\boldsymbol{p}_i|^2/(2m)} &= \int_{-\infty}^{\infty} dp_\mathrm{x} \int_{-\infty}^{\infty} dp_\mathrm{y} \int_{-\infty}^{\infty} dp_\mathrm{z}\, e^{-\beta({p_\mathrm{x}}^2+{p_\mathrm{y}}^2+{p_\mathrm{z}}^2)/(2m)} \\ &= \left(\int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\beta p^2/(2m)}\right)^3 = \left(\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}}\right)^3\end{aligned} \tag{5.6.10}$$

と評価できる（ガウス積分 (A.1.3) を使った）。これを (5.6.9) に戻せば，古典粒子系の分配関数についての一般的な表式

$$Z(\beta) = \frac{1}{N!} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3N/2} \int d^3\boldsymbol{r}_1 \cdots d^3\boldsymbol{r}_N\, e^{-\beta\, V(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N)} \tag{5.6.11}$$

が得られる。これに対応して，位置のみに依存する関数 $g(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N)$ の期待値は，

$$\langle \hat{g} \rangle_\beta^{\mathrm{can}} = \frac{\int d^3\boldsymbol{r}_1 \cdots d^3\boldsymbol{r}_N\, g(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N)\, e^{-\beta\, V(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N)}}{\int d^3\boldsymbol{r}_1 \cdots d^3\boldsymbol{r}_N\, e^{-\beta\, V(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N)}} \tag{5.6.12}$$

となる。もちろん，(5.6.11), (5.6.12) の積分範囲は，粒子が存在しうるすべての範囲についてである。

これらの表式を見ると，平衡状態での粒子の配置がどのような機構で決まるかを読み取ることができる。まず，$e^{-\beta\, V(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N)}$ というボルツマン因子は，ポテンシャルエネルギー $V(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N)$ が小さいほど，大きくなる。

50） もちろん，ボルツマンやギブスの時代にはプランク定数は知られていなかったわけで，ここで h と書いたものは (距離) × (運動量) の次元をもつ何らかの定数でしかなかった。しかし，この定数は物理量の期待値には影響しないから，その値を知る必要はなかった。定数の値が意味をもってくるのは，熱力学関数の値が問題になるとき（たとえば，エントロピーを計算しそれを（熱力学第三法則を用いて）実験結果と比較するとき）である。138 ページの脚注 8）を参照。

つまり，なるべくポテンシャルエネルギーの低い状態をとろうとする傾向があり，それは β が大きいほど（温度が低いほど）強くなる。一方で，すべての位置変数を許される範囲全体で積分していることを考えると，(5.6.11), (5.6.12) には，**すべての粒子ができる限りバラバラに動き回ろうとする傾向**も含まれている。この傾向は，ボルツマン因子が 1 に近づく β が小さい領域（温度が高い領域）で，より顕著になる。このように粒子の配置をできるだけバラバラにしようとする傾向は，エントロピーを増やそうとする傾向と言ってもよい[51]。こうして，**エネルギーを下げようとする傾向と，粒子がバラバラになろうとする（エントロピーを増す）傾向が拮抗し合って平衡状態が決まっている**という描像が得られる。この描像は，平衡状態の性質を定性的に理解するうえで，非常に有用である。問題 4.4 でも同じ描像を議論した。

もしポテンシャル (5.6.1) の相互作用部分 $v_{\mathrm{int}}(\cdot)$ が 0 ならば，これらの表式はもっと簡単になる。相互作用がないため，積分は各々の位置座標の積分に分離してしまい，分配関数は，

$$Z(\beta) = \frac{1}{N!}\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3N/2}\left(\int d^3\boldsymbol{r}\, e^{-\beta\, v_{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r})}\right)^{N} \tag{5.6.13}$$

のように一つの位置座標についての積分で書ける。これも実用的な表式である。

さらに，$v_{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r}) = 0$ で，粒子に（壁からの反発力以外の）いっさいの力が働かないなら，積分は $\int d^3\boldsymbol{r} = V$ であり，(5.6.13) は $Z(\beta) = (V^N/N!)\{m/(2\pi\hbar^2\beta)\}^{3N/2}$ となる。これは，(5.2.5) の分配関数と完全に一致する。つまり，5-2-1 節での和を積分に置き換える近似は実質的に古典近似だったのである。

古典近似の導出

カノニカル分布の古典近似がどのようにして導出されるかを見ておこう。量子力学についての一定の知識を仮定するので，この部分をとばして 5-6-2 節の応用に進んでもかまわない[52]。

もっとも簡単な一次元の一粒子の系について，分配関数の表式 (5.6.8) を

51）エントロピーが状態数と直結していることは，(4.2.27) のすぐ下で簡単に触れた。これについては，9-2-2 節でより詳しく見る。

52）以下の議論（特に (5.6.18) を天下りに仮定するところ）は，いささか大ざっぱである。量子効果による補正の計算も含めたより丁寧な議論が [1] の 33 節にある。

導く。粒子の質量を m とし，一般のポテンシャル $V(x)$ の系を考える。座標の範囲は $0 \le x \le L$ とし，周期的境界条件をとる。

量子系の分配関数は，(4.2.19) のように，任意の正規直交系 $(\psi_i)_{i=1,2,\dots}$ を使って，

$$Z(\beta) = \mathrm{Tr}[e^{-\beta \hat{H}}] = \sum_i \langle \psi_i, e^{-\beta \hat{H}}\, \psi_i \rangle \tag{5.6.14}$$

と書ける。ψ_i はエネルギー固有状態である必要はない。

ここでは，正規直交系として運動量の固有状態 ψ_p をとろう。つまり，$\hat{p}$ を運動量演算子とするとき，

$$\hat{p}\,\psi_p = p\,\psi_p \tag{5.6.15}$$

が成り立つ。固有値 p は整数 $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ を使って，$p = (h/L)\,n$ と書ける。シュレディンガー表現をとれば，状態 ψ_p の波動関数は，

$$\psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{L}}\, e^{ipx/\hbar} \tag{5.6.16}$$

である。これを使って，(5.6.14) により分配関数を書くと，

$$\begin{aligned} Z(\beta) &= \sum_p \langle \psi_p, e^{-\beta \hat{H}}\, \psi_p \rangle \\ &= \sum_p \int_0^L dx\, \{\psi_p(x)\}^*\, \exp\Bigl[-\frac{\beta \hat{p}^2}{2m} - \beta V(x)\Bigr]\, \psi_p(x) \end{aligned} \tag{5.6.17}$$

となる。$e^{A+B} = e^A e^B$ の関係を使って計算を進めたいところだが，演算子 $\hat{p}$ と $V(x)$ が交換しないので，一般にはそれは正しくない。ただし，指数関数の引数にある二つの演算子の交換子 $[\beta \hat{p}^2/(2m), \beta V(x)]$ が無視できるなら，ここでも通常の数についての指数関数と同様に，

$$\exp\Bigl[-\frac{\beta \hat{p}^2}{2m} - \beta V(x)\Bigr] \simeq \exp[-\beta V(x)]\, \exp\Bigl[-\frac{\beta \hat{p}^2}{2m}\Bigr] \tag{5.6.18}$$

と分離できる。交換子が小さいための条件は，逆温度 β，質量 m だけでなくポテンシャルの具体系にも依存する。いずれにせよ，温度が高ければ，あるいは質量が大きければ，交換子は小さくなる[53]。

(5.6.18) を認めれば後は簡単だ。分配関数の表式 (5.6.17) で指数関数を

53） 5-5 節で扱った調和振動子の場合，古典近似が成り立つ条件は $\beta\hbar\omega \ll 1$ となることである。調和振動子のポテンシャルを $V(x) = (\kappa/2)x^2$ と書けば，この条件は $\beta\hbar\sqrt{\kappa/m} \ll 1$ となる。これは，典型的な p, x の値についての $[\beta \hat{p}^2/(2m), \beta\, V(x)] \ll 1$ という条件と等価である。

積に分ければ

$$Z(\beta) \simeq \sum_p \int_0^L dx \,\{\psi_p(x)\}^* \exp[-\beta V(x)] \exp\Bigl[-\frac{\beta p^2}{2m}\Bigr] \psi_p(x) \tag{5.6.19}$$

となる。運動量固有状態の性質 (5.6.15) を使って指数関数の中の $\hat{p}$ を p に置き換えた。後は固有関数の具体形を代入して

$$Z(\beta) \simeq \sum_p \frac{1}{L} \int_0^L dx \exp\Bigl[-\beta\Bigl\{\frac{p^2}{2m} + V(x)\Bigr\}\Bigr]$$

とし，p の和の間隔が h/L だったことに注意して和を積分で近似すれば，

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{h} \sum_p \frac{h}{L} \int_0^L dx \exp\Bigl[-\beta\Bigl\{\frac{p^2}{2m} + V(x)\Bigr\}\Bigr] \\ &\simeq \frac{1}{h} \int_0^L dx \int_{-\infty}^{\infty} dp \exp\Bigl[-\beta\Bigl\{\frac{p^2}{2m} + V(x)\Bigr\}\Bigr] \end{aligned} \tag{5.6.20}$$

となる。プランク定数 h での割り算も含めて，求める表式が得られた。

期待値の表式 (5.6.7) もほぼ同様にして導けるので，注意点だけをまとめておこう。物理量としては，運動量のみの実関数 $g(\hat{p})$ と，位置のみの実関数 $h(\hat{x})$ の積 $g(\hat{p})\,h(\hat{x})$ の形のものだけを考えれば十分である（一般の物理量は，この形の線形結合で書ける）。一般の演算子 $\hat{A}$, $\hat{B}$ について $\mathrm{Tr}[\hat{A},\hat{B}] \simeq \mathrm{Tr}[\hat{B},\hat{A}]$（有限次元行列と違って一般に等号は成り立たない）であることに注意して，期待値の表式 (4.2.21) を書き換えていくと，

$$\begin{aligned} \mathrm{Tr}[\,g(\hat{p})\,h(\hat{x})\,e^{-\beta\hat{H}}] \simeq \mathrm{Tr}[\,h(\hat{x})\,e^{-\beta\hat{H}}\,g(\hat{p})] &= \sum_p \langle\, h(\hat{x})\,\psi_p, e^{-\beta\hat{H}}\,g(\hat{p})\,\psi_p\rangle \\ &= \sum_p g(p) \int dx\,\{\psi_p(x)\}^*\,h(x)\,e^{-\beta\hat{H}}\,\psi_p(x) \end{aligned} \tag{5.6.21}$$

となる。ここでも指数関数を (5.6.18) のように分離して評価を進めれば，求める古典極限の表式 (5.6.7) が得られる。

三次元の N 粒子の系を議論する際にも，各々の粒子の運動量の固有状態を使って分配関数を表現し，同じ手続きで計算すればよい[54)]。ここで，ハミルトニアンの固有状態を求める必要がないことに注意。実際，ハミルトニアンの固有状態をあからさまに求めることができる場合など，ほとんどないのである。

54) 古典近似をボーア・ゾンマーフェルトの量子化条件に基づいて議論している教科書もあるのだが，その論法の場合は相互作用のある多粒子の系には拡張できない。

5-6-2　調和振動子とエネルギー等分配則

調和振動子の古典極限

5-5 節で見た調和振動子を古典近似で調べておこう。もちろん，古典極限でのふるまいも見てあるので，目新しいことはない。

ハミルトニアン (5.5.2) に対応するポテンシャルは，$V(x) = (m\omega^2/2)\,x^2$ である。よって，分配関数の古典的な極限についての (5.6.11) を（一変数に変えたものを）用いると，

$$Z(\beta) \simeq \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dx\ \exp[-\beta\, V(x)] = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{1/2} \left(\frac{2\pi}{m\omega^2\beta}\right)^{1/2} = \frac{1}{\hbar\,\omega\,\beta} \tag{5.6.22}$$

が得られる。積分は単なるガウス積分 (A.1.3) だ。この分配関数とエネルギーの期待値の公式 (5.1.6) から，ただちに $\langle \hat{H} \rangle_\beta^{\mathrm{can}} = kT$ が得られる。もちろん，これは量子系の計算で求めた (5.5.7) と一致する。

位置に関わる物理量の期待値についての (5.6.12) を用いれば，古典的調和振動子の変位の二乗の期待値を

$$\langle \hat{x}^2 \rangle_\beta^{\mathrm{can}} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx\, x^2\ \exp[-\beta\, V(x)]}{\int_{-\infty}^{\infty} dx\ \exp[-\beta\, V(x)]} = \frac{1}{\beta m\omega^2} \tag{5.6.23}$$

と評価できる。計算は分子で部分積分を実行するだけである。これはあくまで古典極限の結果である。量子効果を取り入れた計算はもう少し煩雑になるので本書では扱わない。

エネルギー等分配則

力学でよく知られているように，きわめて多くの物理系を（何らかの変換を施すことで）独立な調和振動子の集まりとみなすことができる（6 章，7 章も見よ）。今，全体で N 個の位置変数 $x_1, x_2, \ldots, x_N$ をもつ古典系を考え，この変数に対応する運動量を $p_1, p_2, \ldots, p_N$ とする[55)]。そして，$M \le N$ として，古典的なハミルトニアンが，

$$H(x_1, \ldots, x_N, p_1, \ldots, p_N) = \sum_{i=1}^{N} \frac{{p_i}^2}{2m_i} + \sum_{i=1}^{M} \frac{m_i\,{\omega_i}^2\,{x_i}^2}{2} \tag{5.6.24}$$

と書けるとしよう。もちろん，m_i は座標 x_i に対応する粒子の質量であ

55)　ここでは，N は粒子数ではないので注意。通常の三次元の粒子の系なら，$N/3$ が粒子数になる。

り，ω_i は座標 i に対応する調和振動子の角振動数である。ハミルトニアン (5.6.24) は，M 個の自由度が調和振動子として，残りの $N-M$ 個の自由度が完全な自由粒子としてふるまうことを表している。

ここでも，(5.6.11) を用いて分配関数を求める。単に自由粒子についての結果と調和振動子についての結果をかけ合わせるだけなので，

$$\begin{aligned}Z(\beta) &= \mathcal{V}_{N-M}\prod_{i=1}^{N}\left(\frac{m_i}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{1/2}\prod_{i=1}^{M}\left(\frac{2\pi}{m_i{\omega_i}^2\beta}\right)^{1/2}\\ &= \beta^{-(N+M)/2}\,\mathcal{V}_{N-M}\prod_{i=1}^{N}\left(\frac{m_i}{2\pi\hbar^2}\right)^{1/2}\prod_{i=1}^{M}\left(\frac{2\pi}{m_i{\omega_i}^2}\right)^{1/2}\end{aligned} \tag{5.6.25}$$

が得られる。ここで，$\mathcal{V}_{N-M}=\int dx_{M+1}\cdots dx_N$ は自由粒子の位置についての積分から得られる定数であり，（粒子数依存性は扱わないので）粒子の区別に関する因子は考えなかった。エネルギーの期待値の公式 (5.1.6) を使えば，ただちに

$$\langle\hat{H}\rangle_\beta^{\mathrm{can}} = (N+M)\,\frac{kT}{2} \tag{5.6.26}$$

が得られる。

ここで，$N+M$ はハミルトニアン (5.6.24) に現れる「項の数」であることに注意しよう。つまり，ハミルトニアンが位置座標の二乗と運動量の二乗の和だけで書けるような系の（古典極限での）平衡状態においては，**ハミルトニアンの各々の項にエネルギー $kT/2$ が「分配」されている**と考えると，正しく全エネルギーの期待値を求めることができるのだ。この事実は**エネルギー等分配則**と呼ばれている。多くの系のハミルトニアンが（少なくとも微小振動の範囲では）(5.6.24) の形になることを考えると，これはかなり汎用性のある結果といえる。実際，十九世紀の統計力学では「エネルギー等分配則」は基本法則に近い扱いを受けていた。

エネルギー等分配則の要点は，各々の項に「分配」されるエネルギーが質量や角振動数にまったく依存しないことである。しかし，本来の物理法則は量子力学だから，少なくとも調和振動子の部分については，エネルギー等分配則は温度が十分に高いときにだけ正しい結果である[56]。温度が十分に低くなると，量子効果と振動子の個性がともに顔を出し，エネルギーの期待値は (5.5.5) のように角振動数 ω やプランク定数 $\hbar$ にあらわに依存するようになる。この事実に（当然ながら）気づかなかったために，マクス

56）　自由粒子の部分も，さらに低温になれば量子効果が必要になる。10 章を見よ。

ウェルやボルツマンら統計力学の開拓者たちは大いに頭を悩ませることになった[57]（5-7 節，6 章を見よ）。

5-6-3 一様重力中の理想気体

カノニカル分布の古典近似のもっとも基本的な応用として，一様重力のもとにある理想気体の平衡状態を調べる。1868 年に若干二十四歳のボルツマンが，マクスウェルの気体分子運動論を拡張して解析し，後の統計力学の発展の基礎にもなった問題である。これは，大気のもっとも簡単なモデルと言えるが，現実の大気は平衡状態ではないことに注意しよう。実際，平衡状態では系の任意の部分の温度は等しいが，現実の大気では高度が上がると気温が下がる。このような温度の不均一は，大気が循環を続ける非平衡の系だから生ずるのである。

5-6-1 節で扱った質量 m の分子が N 個集まった系で，$v_{\rm int}(\cdot)=0$ のように相互作用がなく，外力のポテンシャルが

$$v_{\rm ext}(\boldsymbol{r})=mg\,z \tag{5.6.27}$$

である場合を扱う。もちろん，位置座標を $\boldsymbol{r}=(x,y,z)$ のようにデカルト座標で成分表示した。分子は，

$$0\le x\le L,\quad 0\le y\le L,\quad 0\le z\le H \tag{5.6.28}$$

を満たす体積 $V=L^2H$ の箱の中に閉じ込められているとする。そして，この系が逆温度 β の平衡状態にあるとする。

まず (5.6.5) のボルツマン因子についての考察から，各々の分子は $e^{-\beta mgz_i}=e^{-mgz_i/(kT)}$ に比例する重みで，箱の中に分布することがわかる。これは，平衡状態での気体の密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ が

$$\rho(x,y,z)\propto e^{-\beta mgz}=e^{-mgz/(kT)} \tag{5.6.29}$$

のようにふるまうことを意味している。予想されるように，高いところに

57） エネルギー等分配則に何か不完全なものがあることは，純粋に理論的に考えてもわかる。調和振動子の角振動数 ω_i がどんなに大きな値をとろうと，運動エネルギーとポテンシャルエネルギーに合わせて kT のエネルギーが分配される。しかし，もし ω_i を無限大にすると，これは粒子が全く動かないことを意味するので，エネルギーは 0 になる。つまり，ω_i がきわめて大きい状況と $\omega_i=\infty$ の極限が連続につながらないのだ。これは物理の理論としては不都合である（もちろん，量子論を正しく使えば，この不都合は消える）。関連する問題について，5-7-2 節を見よ。

行くほど気体は薄くなるわけだが，その関数形も自動的に導けるのである。また，(5.6.5) からわかるように，気体分子の運動量分布（速度分布）は高さによらずいつでも同じ温度のマクスウェル・ボルツマン分布に従う。これは，全く当たり前でないことを注意したい。実際，安易に考えると，以下のような混乱に陥ってしまう。容器の底の方にある気体分子の速度がマクスウェル・ボルツマン分布に従って分布しているとする。これらの分子のうち，上向きの速度をもっているものは，容器の上の方まで到達するだろう。しかし，一様重力中の分子の運動は（相互作用がないので）お馴染みの等加速度運動をするから，容器の上の方に到達したとき，分子の速度は遅くなっている。すべての分子が減速するのだから，容器の上の方での速度分布は低速側にシフトする。容器の上では気体の温度が低くなるということだ。ところが，平衡系では，互いにエネルギーをやりとりできる部分の温度が等しいというのは，熱力学から来るもっとも基本的な要請であり，われわれの統計力学の構築の出発点でもあった（4-1-1 節を見よ）。何かがおかしい！　脚注[58]に簡単な答えを書いたが，それを読む前にこの議論のどこが間違っているか，自分で考えてみよう。

相互作用がないので，分配関数は簡単な表式 (5.6.13) で計算できる。積分も簡単で，ただちに，

$$
\begin{aligned}
Z(\beta) &= \frac{1}{N!}\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3N/2}\left(\int_0^L dx\int_0^L dy\int_0^H dz\, e^{-\beta mgz}\right)^N \\
&= \frac{1}{N!}\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3N/2}\left(L^2\,\frac{1-e^{-\beta mgH}}{\beta mg}\right)^N \\
&= \frac{1}{N!}\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2}\left(\frac{L^2}{mg}\right)^N (1-e^{-\beta mgH})^N\,\beta^{-5N/2} \qquad (5.6.30)
\end{aligned}
$$

と求められる。ここから，いつもどおり (5.1.6) によってエネルギーの期待値を求めると，

$$
\begin{aligned}
\langle\hat{H}\rangle_\beta^{\mathrm{can}} &= -\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z(\beta) = \frac{\partial}{\partial\beta}\left\{\frac{5}{2}N\log\beta - N\log(1-e^{-\beta mgH})\right\} \\
&= \frac{5}{2}\frac{N}{\beta} - N\frac{mgH}{e^{\beta mgH}-1} \qquad (5.6.31)
\end{aligned}
$$

58）あまりに速度が遅い分子は，途中で（まさに放物線を描いて）引き返してしまって，容器の上まで到達しない。そのように，遅いほうの分子が「間引かれる」ことで，マクスウェル・ボルツマン分布の形が保たれる（そして，上にあるとおりの密度分布が実現される）のだ。これは，実際に自分で手を動かして計算してみると面白いので，考えてみてほしい。

という表式が得られる。

高温と低温でのエネルギーのふるまいは面白い。$\beta mgH \ll 1$ つまり $kT \gg mgH$ が成り立つ高温では，$e^{\beta mgH} \simeq 1 + \beta mgH$ とできるので，エネルギーの期待値は，

$$\langle \hat{H} \rangle_\beta^{\text{can}} \simeq \frac{5}{2}\frac{N}{\beta} - N\frac{mgH}{\beta mgH} = \frac{3}{2}NkT \tag{5.6.32}$$

となり，通常の体積一定の理想気体のエネルギーの期待値と一致する。これは熱的なエネルギーに比べて重力の効果が無視できるので，気体が容器全体にほぼ一様に分布していることを意味している。他方，$\beta mgH \gg 1$ つまり $kT \ll mgH$ が成り立つ低温では，$e^{\beta mgH} \gg 1$ なので，

$$\langle \hat{H} \rangle_\beta^{\text{can}} \simeq \frac{5}{2}\frac{N}{\beta} = \frac{5}{2}NkT \tag{5.6.33}$$

となる。このときは，重力の効果が大きく，気体は容器の底の方だけに分布していると考えられる。

熱容量 $C := d\langle \hat{H} \rangle_\beta^{\text{can}}/dT$ を考えると，高温では $C \simeq (3/2)Nk$ のように通常の理想気体と一致し，低温では $C \simeq (5/2)Nk$ のように大きめになる。低温で熱容量が大きいのは，温度が上がったとき，気体分子の運動エネルギーが上がるだけでなく，分布が上の方に移動して気体全体のポテンシャルエネルギー（位置エネルギー）も増加するためである。

5-6-4　鎖状高分子の弾性

古典的な統計力学の興味深い応用として，**鎖状高分子** (chain polymer) の弾性の問題を見ておこう。

一般に高分子というのは分子量が一万以上の大きな分子を指す。ここで扱う鎖状高分子とは，単量体 (monomer) と呼ばれる基本単位が次々と鎖状につながってできた長い高分子である。鎖状高分子には，天然ゴムの成分（図 5.10）や DNA など自然のものもあれば，高分子化学によって合成された人工のものもある。よく耳にするポリエチレン，ポリスチレンなど，「ポリ」のつく物質は鎖状高分子だと思っていいだろう[59]。これらは，炭素の鎖を骨格にした，長くて折れ曲がりやすい分子だ。

59）透明なポリ袋のポリエチレン（高圧法ポリエチレン）は，かなり枝分かれした分子で，そのために結晶化せず，透明でしなやかなのだ。半透明のポリ袋のポリエチレン（低圧法ポリエチレン）は，線状で，結晶化しているので，微結晶のために袋は半透明でシャリシャリしている。

非常に面白いことに,「長くて，折れ曲がりやすい」という性質と統計力学の効果だけから，弾性的なふるまい（つまり，バネのような性質）が現れる。これも，1-1-3 節で述べた「系のミクロな詳細に依存しない普遍的なふるまい」の好例である。ゴムを引っ張ると伸び，手を離すとまた縮むのは，この普遍的な性質のためだ。ちなみに，普通の金属製のバネの場合，弾性的なふるまいを生み出しているのは，金属の原子どうしを結びつける結合の力であり，これから考える高分子の弾性とは全く異なっている。

「長くて，折れ曲がりやすい」という特徴だけを取り入れて，鎖状高分子のもっとも簡単なモデルを作ろう。$i = 0, 1, 2 \ldots, N$ という名前をつけた $N+1$ 個の質量 m の古典的な粒子を考える。大ざっぱには，これら粒子が単量体に対応すると思えばよい。i 番目と $i-1$ 番目の粒子は化学結合で結ばれていて，両者の距離は，ほぼ一定値 ℓ に保たれているとしよう。それ以外には，高分子の形に制限を設けない。この鎖は完全に自由に折れ曲がることができる[60]。

$i = 0, 1, \ldots, N$ について，粒子 i の位置を $\boldsymbol{r}_i$ とする。弾性的なふるまいを調べたいので，粒子 0 は原点に固定し $\boldsymbol{r}_0 = (0, 0, 0)$ とする。また，粒子 N を $\boldsymbol{f} = (f, 0, 0)$ という外力で引っ張ることにしよう。$f > 0$ とする。以上の要素を取り入れると，この系のエネルギー（古典的ハミルトニアン）は，

$$H(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N, \boldsymbol{p}_1, \ldots, \boldsymbol{p}_N) = \sum_{i=1}^{N} \frac{|\boldsymbol{p}_i|^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N} v(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_{i-1}|) - \boldsymbol{f} \cdot \boldsymbol{r}_N \tag{5.6.34}$$

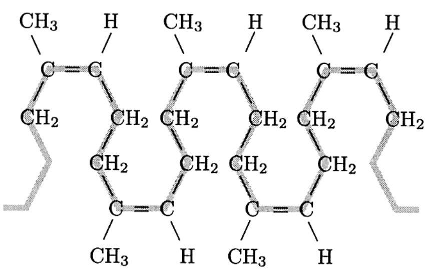


図 5.10　天然ゴムの成分であるポリイソプレンの構造。このように炭素の鎖を骨格にして，長い分子が作られている。分子全体は，折れ曲がりやすく，その性質がゴムの弾性を生み出す。

60）現実の高分子はこれほど自由には折れ曲がれない。

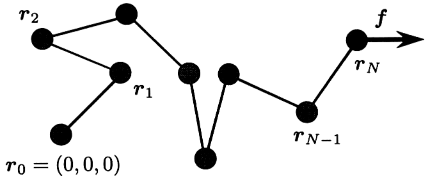


図 5.11　鎖状高分子のもっとも簡単なモデル。隣り合う粒子どうしの距離がほぼ一定に保たれている以外には，粒子たちは自由に動くことができる。一番端の粒子を原点に固定し，反対の端の粒子を力 $\boldsymbol{f}$ で引っ張る。これだけの設定で，有限温度では弾性的なふるまいが現れる。

となる。粒子 0 は原点に固定されているので，その運動エネルギーは考慮しない[61)]。$v(s)$ は結合した粒子のあいだの距離 s に依存するポテンシャルで，二つの粒子の距離をほぼ ℓ に保つようなものなら何でもよい。たとえば，$s = \ell$ 近辺のみで負の値をとり，それ以外では大きな正の値をとるとすればいい。さいごの $-\boldsymbol{f} \cdot \boldsymbol{r}_N$ は，粒子 N を力 $\boldsymbol{f}$ で引っ張る効果をポテンシャルエネルギーとして取り入れたものだ[62)]。より現実に近づけるためには，異なった粒子が近くに寄ったときの斥力の相互作用を加える必要がある。それがないと，粒子どうしが互いにすり抜けてしまうからだ。しかし，そのような効果を取り入れると，もはや平衡状態の計算を進めることがほとんどできなくなってしまう。ここでは，「長くて，折れ曲がりやすい」ことから何が生じるかに焦点をあてるため，（結合の力以外の）相互作用はいっさいないという理想化された問題を考える。このような高分子鎖を理想鎖 (ideal chain) と呼ぶ。

この系が逆温度 β の平衡状態にあるとする。ゴムなどの場合は，多くの高分子の鎖が複雑に絡み合って一つの物質を作っている。その場合は，まわりの高分子鎖が熱浴（リザバー）の役割を果たしていると思えばいい。近年では，タンパク質分子などの単一の高分子を水中におき，原子間力顕微

61）実は，ここは少し悩ましいところ。最初から完璧に位置が固定されているなら，もちろん運動エネルギーを考える必要はないが，非常に強い力で束縛されていてわずかには動けるという状況なら，運動エネルギーを考える必要がある。そして，平衡状態でのエネルギーを求めると，この二つの扱いの結果は微妙に異なってくる。これは，古典論の限界で，すべてを量子論で扱えば，このような悩みは生じない。いずれにせよ，これから計算する位置の期待値には，粒子 0 の運動エネルギーをどう扱うかは影響しない。

62）たとえば，粒子に電荷をもたせて電場で力を加えることを考えれば，静電気的ポテンシャルエネルギーはまさにこの形になる。

鏡によって微小な力で引っ張り，伸びを測定するという（まさにわれわれの設定そのままの）実験が可能になっている[63)]。この場合には，周囲の水が熱浴になる。

鎖の端にある粒子 N の位置を $\boldsymbol{r}_N = (X, Y, Z)$ と成分表示する。引っ張った方向の高分子鎖の長さに興味があるので，特に X の期待値 $\tilde{X}(\beta)$ に注目する。このような量の期待値は，(5.6.12) を使って，

$$\tilde{X}(\beta) := \langle \hat{X} \rangle_\beta^{\mathrm{can}} = \frac{\int d^3\boldsymbol{r}_1 \cdots d^3\boldsymbol{r}_N \, X \, \exp\left[-\beta \sum_{i=1}^{N} v(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_{i-1}|) + \beta f X\right]}{\int d^3\boldsymbol{r}_1 \cdots d^3\boldsymbol{r}_N \, \exp\left[-\beta \sum_{i=1}^{N} v(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_{i-1}|) + \beta f X\right]} \tag{5.6.35}$$

と書ける。もちろん，$\boldsymbol{f} \cdot \boldsymbol{r}_N = fX$ を使った。粒子の存在範囲を特に限定せず，すべての積分は三次元の全空間について行なうことにしよう。いずれにせよ，高分子鎖の一端は原点に固定されているのだから，そうやっても，粒子が極端に遠くにいってしまう心配はない。

様々な期待値が分配関数の対数微分で書けるのがカノニカル分布の形式の便利なところ（の一つ）だ。この場合も，位置座標に関する分配関数を

$$\tilde{Z}(\beta, f) := \int d^3\boldsymbol{r}_1 \cdots d^3\boldsymbol{r}_N \, \exp\Big[-\beta \sum_{i=1}^{N} v(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_{i-1}|) + \beta f X\Big] \tag{5.6.36}$$

と定義すれば[64)]，

$$\tilde{X}(\beta) = \frac{\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial f}\tilde{Z}(\beta, f)}{\tilde{Z}(\beta, f)} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial f}\log \tilde{Z}(\beta, f) \tag{5.6.37}$$

63）たとえば，弾性を示す巨大タンパク質として知られるコネクチン（別称タイチン，分子量は約 300 万，長さ約 1 μm）を用いた実験が有名である。ただし，タンパク質は（モノマー間の相互作用から生まれる）独自の高次構造（立体構造）を持っているので，引っ張る力を徐々に増していったとき，弾性的に伸びていくだけでなく，ある程度伸びたところで高次構造が一気に「ほどけて」タンパク分子全体の長さが伸びる（あるいは，逆に縮めていったときに，高次構造が再構成される！）という非自明なふるまいが見られる。今日では，このような単一の分子に関するプロセスにおける仕事の収支なども，広い意味での統計力学の研究対象になっている。

64）この「分配関数」は無次元ではないが，(5.6.37) のように使うかぎり，それは問題にはならない。

という関係が成り立つ。よって，$\tilde{Z}(\beta, f)$ を計算すればよいことになる。

このモデルは，番号が隣り合った粒子どうしは強く結合しているから，もちろん独立な部分からなる系ではない。しかし，これから見るように，簡単な変数変換により，数学的には，独立な部分からなる系に還元されてしまう。$i = 1, 2, \ldots, N$ について $\boldsymbol{s}_i := \boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_{i-1}$ により新しい変数 $\boldsymbol{s}_i$ を定義する。これを $\boldsymbol{s}_i = (x_i, y_i, z_i)$ と成分表示しよう。明らかに，$\boldsymbol{r}_N = \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{s}_i$ が成り立つ。

今，$\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_{N-1}$ を固定して $\boldsymbol{r}_N$ を全空間で積分することは，$\boldsymbol{s}_1, \ldots, \boldsymbol{s}_{N-1}$ を固定して $\boldsymbol{s}_N$ を全空間で積分するのと同じことだ。よって $d^3\boldsymbol{r}_N = d^3\boldsymbol{s}_N$ としてよい。そうやって $\boldsymbol{s}_N$ についての積分（つまり，$\boldsymbol{r}_N$ についての積分）を終えたあと，$\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_{N-2}$ を固定して $\boldsymbol{r}_{N-1}$ を積分するのは $\boldsymbol{s}_1, \ldots, \boldsymbol{s}_{N-2}$ を固定して $\boldsymbol{s}_{N-1}$ を積分するのと同じだ。同様の考察を $N-2, N-3, \ldots$ と順に行なえば，結局，積分について $d^3\boldsymbol{r}_1 \ldots d^3\boldsymbol{r}_N = d^3\boldsymbol{s}_1 \ldots d^3\boldsymbol{s}_N$ が言える。よって，(5.6.36) は，

$$
\begin{aligned}
\tilde{Z}(\beta, f) &= \int d^3\boldsymbol{s}_1 \ldots d^3\boldsymbol{s}_N \ \exp\Bigl[-\beta \sum_{i=1}^{N} v(|\boldsymbol{s}_i|) + \beta f \sum_{i=1}^{N} x_i\Bigr] \\
&= \int d^3\boldsymbol{s}_1 \ldots d^3\boldsymbol{s}_N \ \prod_{i=1}^{N} \exp[-\beta\, v(|\boldsymbol{s}_i|) + \beta f x_i] \\
&= \left(\int d^3\boldsymbol{s} \ \exp[-\beta\, v(|\boldsymbol{s}|) + \beta f x]\right)^N
\end{aligned}
\tag{5.6.38}
$$

のように単独の（三次元）積分の N 乗で書けてしまう。後はこの積分を評価すればよい。

極座標を使い，$x = s\cos\theta$, $y = s\sin\theta\,\cos\varphi$, $z = s\sin\theta\,\sin\varphi$ と座標を表すと（通常の z-軸の役割を x-軸が果たすように角度をとった），求める積分は，

$$
\begin{aligned}
&\int d^3\boldsymbol{s} \ \exp[-\beta\, v(|\boldsymbol{s}|) + \beta f x] \\
&\qquad = \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} ds\, s^2 \ \sin\theta \ \exp[-\beta\, v(s) + \beta f s \cos\theta]
\end{aligned}
\tag{5.6.39}
$$

と書ける。ここで，ポテンシャル $v(s)$ は $s = \ell$ のごく近辺のみで負の大きな値をとり，それ以外では正の非常に大きな値をとるとしよう。対応する重み $\exp[-\beta v(s)]$ は，$s = \ell$ のごく近辺のみで有意な値をもち，それ以外で

はほとんど 0 になる。そこで，重みを

$$\exp[-\beta v(s)] \to A\,\delta(s-\ell) \tag{5.6.40}$$

のようにデルタ関数で置き換えることにする（A は定数だが，特に役割を果たさない）。すると，(5.6.39) の s 積分は簡単に実行できる。ついでに自明な φ 積分もすませれば，

$$\int d^3\boldsymbol{s}\, e^{-\beta\, v(|\boldsymbol{s}|)+\beta f x} = 2\pi A\ell^2 \int_0^\pi d\theta\, \sin\theta\, e^{\beta f\ell\cos\theta}$$

となるが，これは簡単に積分できる形で，

$$= 2\pi A\ell^2 \left[-\frac{1}{\beta f\ell} e^{\beta f\ell\cos\theta}\right]_0^\pi = \frac{4\pi A\ell}{\beta f}\sinh(\beta f\ell) \tag{5.6.41}$$

と計算できる。これを，(5.6.38) に戻して $\tilde{Z}(\beta, f)$ を求め，それを (5.6.37) の関係に代入してやれば，求めたかった高分子鎖の長さの期待値が，

$$\tilde{X}(\beta) = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial f}\{-N\log f + N\log\sinh(\beta f\ell)\} = N\ell\left\{\frac{1}{\tanh(\beta f\ell)} - \frac{1}{\beta f\ell}\right\} \tag{5.6.42}$$

と計算できる。ここで，慣習に従って**ランジュヴァン**[65]**関数** (Langevin function) を

$$L(x) := \frac{1}{\tanh x} - \frac{1}{x} \tag{5.6.43}$$

と定義しておく[66]。$L(x)$ は $x \to \pm\infty$ で ± 1 に漸近する奇関数で，$x = 0$ のまわりで $L(x) = x/3 - x^3/45 + 2x^5/945 + O(x^7)$ と展開できる（図 5.12）。

(5.6.42) をランジュヴァン関数で書き直せば，高分子鎖の長さの期待値は，

$$\tilde{X}(\beta) = N\ell\, L(\beta f\ell) \simeq \frac{N\ell^2}{3kT} f + O(f^3) \tag{5.6.44}$$

と書ける。ランジュヴァン関数（図 5.12）の横軸を力と思えば，力をかけて引っ張るとそれに応じて伸びるという「バネ的」なふるまいが見られることがわかる。バネ定数 κ を，(引っ張る力) $= \kappa \times$ (バネの伸び) によって定義すると，この高分子鎖のバネ定数は $\kappa = 3kT/(N\ell^2)$ となる。温度が上がると，バネ定数が増加してバネが「強く」なることに注意しよう。言い

65） 150 ページの脚注 30）を見よ。

66） これは，常磁性の統計理論（5-3-2 節を見よ）の際にランジュヴァンが得た関数形である。ランジュヴァン自身が高分子の統計力学を研究したわけではない。

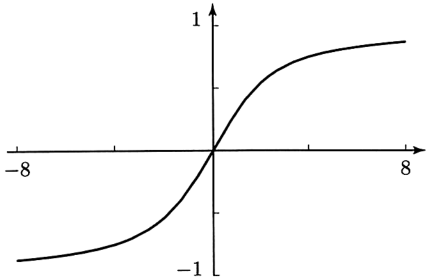


図 5.12　ランジュヴァン関数 $L(x)$ の概形。

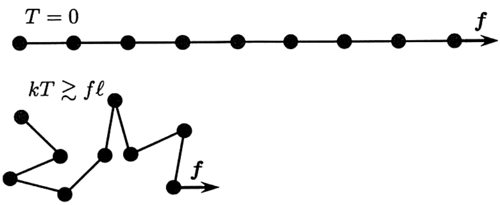


図 5.13　$T = 0$ では，できるだけエネルギーを下げるために，鎖はまっすぐに伸びる。しかし，温度が高くなり $kT \gtrsim f\ell$ となると，個々の粒子が自由に動き回れる範囲を確保するために鎖は縮む。このように，エネルギーを下げる傾向と，なるべく多くの状態をとろうとする傾向が拮抗し合い，それらのバランスで鎖の長さが決められる。

換えれば，力 f を一定に保ったまま温度を上げると，長さの期待値 $\tilde{X}(\beta)$ が減少する（つまり，バネが縮む）のである。これは，きわめて興味深い現象である。

この現象は，問題 4.4 や 5-6-1 節（(5.6.12) のすぐ下を見よ）で議論した，エネルギーを下げたがる傾向と粒子がバラバラに動き回りたがる傾向の拮抗という考え方で，自然に理解できる（図 5.13）。

エネルギー (5.6.34) に $-\boldsymbol{f}\cdot\boldsymbol{r}_N = -f\,X$ という項が含まれているから，X が正で大きいとき，つまり高分子鎖が（X を大きくする方向に）伸びたときにエネルギーが低くなる。つまり，エネルギーの観点からすれば，鎖が伸びたほうが有利なのだ。実際，エネルギー最低の状態が実現される $T = 0$ では $\tilde{X}(\infty) = N\ell$ となり，高分子鎖は，外から引っ張った力に従ってまっすぐにピンと伸びる（図 5.13 の上）。

温度がある程度大きくなると，個々の粒子はなるべくバラバラに広い範囲を動き回ろうとする。この高分子鎖の問題では，隣り合う番号の粒子間の距離が一定値 ℓ に等しい配置だけが許されることに注意する必要がある。鎖がまっすぐに伸びた状態には「遊び」が全くなく，各々の粒子は定まった位置にじっとしていなくてはならない。他方，高分子鎖が縮むと，粒子の配置に余裕が生まれ，各々の粒子は一定の範囲を動き回れるようになる（図 5.13 の下）。つまり，粒子がバラバラに動きたがる傾向（エントロピーを増やそうとする傾向）からすると，鎖が縮んだほうが有利なのだ。

まとめれば，

	エネルギー	動き回る範囲
鎖が伸びているとき	低い（有利）	狭い（不利）
鎖が縮んでいるとき	高い（不利）	広い（有利）

という，拮抗があることになる。そのため，低温ではエネルギーを下げることを優先して，鎖は伸びる。逆に，高温では動く範囲を広くすることを優先して，鎖は縮むのである。このように，**とりうる状態の空間の広さという統計的な量が，弾性という力学的な現象と直結している**のである。そのため，鎖状高分子で見られる弾性をエントロピー的な弾性と呼ぶこともある。

5-7　二原子分子理想気体の熱容量

この節では，二原子分子からなる理想気体の性質，特に熱容量について見ていこう。これは，マクスウェルやボルツマンら，統計力学の創始者たちを苦しめた難問であった。

5-2 節では，内部自由度のない単原子分子からなる理想気体の性質を調べた。二原子分子では，分子そのものが回転したり振動したりする自由度があるので，それらが熱力学的な性質にどのように反映するかが問題になる。この際，現実の現象を理解するために量子力学的な扱いが本質的に重要になってくるのである。

実際，5-7-2 節で見るように，古典的な統計力学（われわれの言い方では，古典近似）によってこの問題を扱うと，設定の微妙な変更で答えが大きく変わる，実験で見られる熱容量の温度依存性が再現されないなど深刻

な困難が生じる。マッハら反原子論に立つ科学者たちが原子論を攻撃する際にも，多原子分子の熱容量の問題を原子論の破綻を示す顕著な例として取り上げたという。もちろん，今日になって振り返ると，これらの困難は統計力学や原子論の不備を示すものではなかった。より根本的な力学のレベルで量子論の必要性を意味していたのである。

5-7-1 節では考察すべき問題を設定する。5-7-2 節では原子の中の相対運動を古典的に扱い，実験結果と一致しないことを見る。5-7-3 節で相対運動を量子的に扱った結果を示す。三原子以上からなる複雑な分子の理想気体についても，本節と同様の考察ができるが，本書では，そこまでは踏み込まない[67]。

5-7-1 問題設定と基本方針

ここでは，NO, HCl, CO といった，二つの異なった原子が結合した分子を取り扱う。おなじみの O_2, H_2 のように同種の原子が結合した分子でもほぼ同様の解析ができるが，量子力学的な扱いに微妙な点があるので，ここでは扱わない[68]。

分子一つのハミルトニアン

まず，単独の分子の力学的な扱いについて見ていこう。われわれの扱う分子は，二つの原子核といくつかの電子からなる量子力学的な系である[69]。ここでは，電子たちは二つの原子核のあいだの相互作用ポテンシャルを作り出すだけで，それ以外の役割を果たさないと仮定しよう（図 5.14）。通常の温度の気体を扱う限りこの近似は十分に正確である。

そこで，電子のことは忘れて，二つの原子核の力学を考えると，分子のふるまいを記述するハミルトニアンは，

$$H(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2) = \frac{|\boldsymbol{p}_1|^2}{2m_1} + \frac{|\boldsymbol{p}_2|^2}{2m_2} + V(|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|) \tag{5.7.1}$$

67） 興味のある読者は，たとえば，[1] の 45 節から 51 節を参照。

68） 進んだ注：詳細は前の注の文献を見よ。10-1-2 節で述べるように，原子核がボゾンかフェルミオンかに応じて，分子の状態に適切な対称性を課さなくてはいけない。歴史的には，この点が，陽子がフェルミオンであることを決定するための重要な役割を果たした。朝永振一郎：『スピンはめぐる』（中央公論社 1974 年，みすず書房 2008 年）の第 4 話「陽子のスピン」を見よ。

69） もちろん，原子核は陽子と中性子からなる（そして陽子と中性子はクォークからなる）わけだが，通常の気体の性質を知るためには，原子核を構造のない粒子として扱ってかまわない。このような扱いが可能なのも，実は量子力学のおかげである。

と書ける。もちろん，$\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2, m_1, m_2$ は，それぞれの原子核の位置，運動量，質量である。$V(|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|)$ は，原子核のあいだのクーロン相互作用だけでなく，周囲の電子が運動して作り出す相互作用も含んだ実効的な相互作用ポテンシャルである[70)]。相互作用は二つの原子核の距離 $|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|$ のみに依存するとした。分子の中の二つの原子核の平均距離を a とする。二つの原子核の距離がほぼ一定であることから，相互作用ポテンシャル $V(r)$ は，$r=a$ で最小値をとり，そこから離れると急激に増加するとしてよい。特に，r が a に近いところでは $V(r) \simeq (\kappa/2)(r-a)^2$ という二次関数で近似できるはずだ。

二体問題を二つの一体問題に分解する標準的な処方箋に従って計算を進めよう。分子の全質量を $M=m_1+m_2$，換算質量を $m=(m_1^{-1}+m_2^{-1})^{-1}$ とする。重心を $\boldsymbol{r}_{\mathrm{CM}}=(m_1\boldsymbol{r}_1+m_2\boldsymbol{r}_2)/M$，相対座標を $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2$ とし，対応する運動量を $\boldsymbol{p}_{\mathrm{CM}}=M\dot{\boldsymbol{r}}_{\mathrm{CM}}=\boldsymbol{p}_1+\boldsymbol{p}_2$, $\boldsymbol{p}=m\dot{\boldsymbol{r}}=m(\boldsymbol{p}_1/m_1-\boldsymbol{p}_2/m_2)$ と定める。簡単な計算により，ハミルトニアン (5.7.1) は，

$$H_{\mathrm{CM}}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{CM}},\boldsymbol{p}_{\mathrm{CM}})=\frac{|\boldsymbol{p}_{\mathrm{CM}}|^2}{2M}, \qquad H_{\mathrm{rel}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})=\frac{|\boldsymbol{p}|^2}{2m}+V(|\boldsymbol{r}|) \tag{5.7.2}$$

を使って，$H(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{p}_1,\boldsymbol{p}_2)=H_{\mathrm{CM}}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{CM}},\boldsymbol{p}_{\mathrm{CM}})+H_{\mathrm{rel}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})$ と書けることがわかる（“rel” は relative（相対的な）の略)。

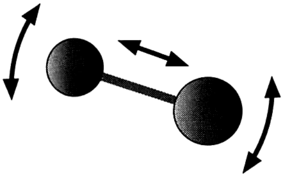


図 5.14　二原子分子を，二つの原子核がポテンシャル $V(r)$ で決まる力で結合したものとみなす。二つの原子核の距離はほぼ一定だが，もちろん，わずかに変動する。すると，分子の内部で，回転運動と振動運動が生じうる。これらの内部運動（言いかえれば，原子核の相対運動）が二原子分子理想気体の熱容量にどのように寄与するかを調べていく。

70）原子核のあいだの実効的な相互作用を求めるのは簡単ではない。たとえば，L. D. Landau and E. M. Lifshitz：*Quantum Mechanics* (Butterworth-Heinemann, 1981) Chapter XI を参照。

圧力とエネルギー

ハミルトニアン（エネルギー）が和に分解したので，重心運動と相対運動を独立な部分として扱うことができる。一つの分子の系についての分配関数を $z(\beta)$ とすると，これは，二つの部分の分配関数の積 $z(\beta) = z_{\mathrm{CM}}(\beta)\, z_{\mathrm{rel}}(\beta)$ に書ける。

重心運動は単なる質量 M の自由粒子だから，分配関数の計算は終わっている。量子力学から出発して（温度が低すぎないとして）計算した (5.2.5)，あるいは古典近似の (5.6.13) を使えば，

$$z_{\mathrm{CM}}(\beta) = V\left(\frac{M}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3/2} \tag{5.7.3}$$

となる。もちろん，V は気体が入っている領域の体積。

相対運動の分配関数 $z_{\mathrm{rel}}(\beta)$ については，この先で調べることにして，以下では一般的な議論を進めよう。

上で考えた二原子分子が全部で N 個ある系を考える。分子のあいだの相互作用が無視できるとしよう。つまり，二原子分子理想気体を考えるということである。各々の分子を「独立な部分」と考えることができるので，全系の分配関数は，

$$Z_{V,N}(\beta) = \frac{1}{N!}\{z(\beta)\}^N = \frac{V^N}{N!}\left(\frac{M}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3N/2}\{z_{\mathrm{rel}}(\beta)\}^N \tag{5.7.4}$$

となる。ここでも，異なった分子を区別しない数え方をするために全体を $N!$ で割っておいた（ただし，$N!$ で割らなくても，以下の圧力とエネルギーの計算結果は変わらない）。

圧力の表式 (4.3.31) に分配関数 (5.7.4) を代入すると，

$$P = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\log Z_{V,N}(\beta) = \frac{N}{\beta V} = \frac{N}{V}kT \tag{5.7.5}$$

が得られる。状態方程式 $PV = NkT$ は，基本となる分子が単原子であろうと二原子であろうと変わらずに成立するのだ。圧力に寄与するのは分子の並進運動だけだから，この結果はもっともである。

次に，エネルギーの期待値の表式 (4.3.7) に分配関数 (5.7.4) を代入し，さらに温度で微分して（定積）熱容量を求めると，

$$C_{\mathrm{v}}(T) = \frac{d}{dT}\langle\hat{H}\rangle_\beta^{\mathrm{can}} = -\frac{d}{dT}\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z_{V,N}(\beta) = N\left\{\frac{3}{2}k + c_{\mathrm{rel}}(T)\right\} \tag{5.7.6}$$

が得られる[71]。ここで，一分子あたりの比熱への相対運動からの寄与を

$$c_{\mathrm{rel}}(T) = -\frac{d}{dT}\frac{\partial}{\partial\beta}\log z_{\mathrm{rel}}(\beta) \tag{5.7.7}$$

と定義した。当然だが，エネルギーや熱容量には，分子の中での二つの原子核の相対運動が寄与するのだ。この寄与を計算するのがこれからの課題である。

5-7-2　古典的な取り扱い

まず，古典的な統計力学で $z_{\mathrm{rel}}(\beta)$ を計算しよう。(5.7.2) と分配関数の一般的な表式 (5.6.11) を使えば，

$$z_{\mathrm{rel}}(\beta) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3/2}\int d^3\boldsymbol{r}\,e^{-\beta\,V(|\boldsymbol{r}|)} \tag{5.7.8}$$

である。積分は，極座標に移れば

$$\int d^3\boldsymbol{r}\,e^{-\beta\,V(|\boldsymbol{r}|)} = \int_0^\infty dr\,4\pi\,r^2\,e^{-\beta V(r)}$$

となる。ここで，$V(r)$ が $r=a$ から離れると急激に大きくなることから，積分に寄与するのは a にきわめて近い r だけである。このことを用い，r^2 を単に a^2 に置き換え，積分変数を $x=r-a$ とし，その積分範囲を無限大に広げると，

$$\simeq 4\pi a^2\int_{-\infty}^{\infty} dx\,e^{-\beta\kappa x^2/2} = 4\pi a^2\sqrt{\frac{2\pi}{m\omega^2\beta}} \tag{5.7.9}$$

と評価できる。$\omega=\sqrt{\kappa/m}$ は分子振動の角振動数と解釈できる。

よって，(5.7.8) より，相対運動の分配関数は，

$$z_{\mathrm{rel}}(\beta) = \frac{2a^2m}{\hbar^3\,\omega\,\beta^2} \tag{5.7.10}$$

となる。エネルギーの期待値への寄与は，

$$-\frac{\partial}{\partial\beta}\log z_{\mathrm{rel}}(\beta) = \frac{2}{\beta} = 2kT \tag{5.7.11}$$

なので，相対運動による一分子あたりの比熱 (5.7.7) は $c_{\mathrm{rel}}(T)=2k$ となり，気体全体の（定積）熱容量は，(5.7.6) より

71）圧力が (5.7.5) のようにふるまうことから，定圧熱容量は $C_{\mathrm{p}}(T)=C_{\mathrm{v}}(T)+Nk$ によって求められる。

$$C_\mathrm{v}(T) = \frac{7}{2}Nk = \frac{7}{2}nR \qquad (5.7.12)$$

という一定値になる（$n = N/N_\mathrm{A}$ はモル数）。

この結果は簡明だが，実験結果とは合わない。実際の二原子分子気体の熱容量 $C_\mathrm{v}(T)$ は温度に依存するし，室温を含む広い範囲で，むしろ $(5/2)nR$ に近い[72]。

これまで，分子を構成する二つの原子核の距離は（わずかにとはいえ）変化すると考えてきたが，仮に，両者の距離が厳密に一定値 a に保たれていると考えてみよう。完全な剛体棒で二つの原子核が結合しているといった（いささかありそうにない）ことを想像するわけだ。こうすると，今まで考えてきたモデルから，ちょうど調和振動子一つの自由度が奪われる。よって，このような分子の相対運動の比熱は，上で求めた結果から調和振動子一つ分の寄与 k を引くことで $c_\mathrm{rel}(T) = k$ と求められる。気体全体の（定積）熱容量は $C_\mathrm{v}(T) = (5/2)nR$ となる。温度変化は説明できないが，ともかく，広い温度範囲での実験データと一致する結果が得られた。この問題は，はじめにマクスウェルが取り上げ，1876 年にボルツマンが正しい熱容量の表式を導いた。

しかし，いくら実験に近い結果が得られるといっても，原子核が完全剛体棒で結合しているというのは，いささか奇妙な仮定だし，分子の赤外線吸収に（分子振動を表すと考えられる）特徴的なピークが見られるという事実とも相容れない。また，理論的に考えても，原子間の距離を一定とみなすか，わずかに変動できるとみなすかで，熱容量の結果が大きく異なってしまうというのも，不可解である（5-6-2 節で，エネルギー等分配則に関連して同じ問題を見た）。実際，1875 年の講演の中でマクスウェルは以下のように述べている[73]。

> 分光学により，ある種の分子は実に多様な振動をすることが分かっています。ですから，こういった分子は，きわめて多くの運動の自由度をもっているはずです。（中略）運動の自由度が多いほど比熱は大きくなります。（中略）分子がより多くの運動の自由度をもつと考えるほどに，比熱の実測値と理論値を一致させるのは困難になっていくので

72）『理科年表』によると，NO の定圧モル比熱 $C_\mathrm{p}(T)/(nR)$ は，298.15 K で 3.59，400 K で 3.60，600 K で 3.76 である。$C_\mathrm{p}(T) = C_\mathrm{v}(T) + nR$ だから，このデータは $C_\mathrm{v}(T) \simeq (5/2)nR$ に近い。

73） [9] p. 393 より。若干省略し，かつ用語を現代的なものに合わせて訳した。

す。今，お話ししたのが，分子論がこれまでに直面した中で最大の困難と私が考えることです。

マクスウェル以上に分子論に積極的だったボルツマンも，この「最大の困難」をはっきりと認識していた。多原子分子の振動の寄与が実験にかからないという点について，ボルツマンは，分子内の振動の自由度はきわめて緩和が遅く，通常の状況では平衡に達していないという可能性を考えていた。これから見るように，少なくともこの問題についてはボルツマンのこのアイディアは的を外しており[74]，すべては量子力学と平衡統計力学だけで明確に解決することになる。

5-7-3　量子力学的な取り扱い

同じ問題を量子力学的に扱ってみよう。5-7-1 節で見た重心運動と相対運動への分離はもちろん量子力学でもそのまま成り立つ。そして，重心運動からの寄与は（極端な低温でないかぎり）分配関数 (5.7.3) で表される。

回転と振動への分離

相対運動を記述する（時間に依存しない）シュレディンガー方程式は，(5.7.2) の $H_{\rm rel}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})$ に対応して，

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\,\triangle\,\varphi(\boldsymbol{r})+V(|\boldsymbol{r}|)\,\varphi(\boldsymbol{r})=E\,\varphi(\boldsymbol{r}) \tag{5.7.13}$$

となる。このような球対称なポテンシャル中のシュレディンガー方程式は，極座標に移って解析するのが常套手段である[75]。(r,θ,φ) を極座標とし，$Y_{\ell,\nu}(\theta,\varphi)$ を全角運動量と z 方向の角運動量の同時固有関数とする。$\ell=0,1,2,\ldots$ は全角運動量を表す量子数，$\nu=0,\pm1,\ldots,\pm\ell$ は z 方向の角運動量の固有値である。波動関数を $\varphi(\boldsymbol{r})=\{\psi(r)/r\}\,Y_{\ell,\nu}(\theta,\varphi)$ と書いて (5.7.13) に代入すると，動径方向のシュレディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(r)}{dr^2}+\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\,\psi(r)+V(r)\,\psi(r)=E\,\psi(r) \tag{5.7.14}$$

が得られる。ℓ を含む項は回転による遠心力を表す。

74） **進んだ注**：ただし，ある種の自由度の緩和がきわめて遅いために平衡の分布が観測されないことは実際にある。有名な例は，水素分子気体における核スピン状態の緩和である。[1] の 48 節および 186 ページの脚注 68）の文献を見よ。

75） (5.7.14) の導出までの詳細は，ほぼ全ての量子力学の教科書に詳述してあるので，ここでは省略する。

(5.7.14) は，このままでは正確には解けない。ここでもポテンシャル $V(r)$ が $r=a$ を離れると急激に大きくなることを使って近似をする。以前と同様，ポテンシャルを a の近辺で $V(r)\simeq(m\omega^2/2)(r-a)^2$ と書き，$b=\sqrt{\hbar/(m\omega)}$ をゼロ点振動の振幅とする。ここでも新しい変数 $x=r-a$ を使い，波動関数を $\tilde{\psi}(x)=\psi(x+a)$ と書く。$a\gg b$ が成り立つとしよう[76]。r が a のまわりで b 程度しか動かないことから，遠心力ポテンシャルの r を a で置き換え，(5.7.14) を

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\tilde{\psi}(x)}{dx^2}+\frac{m\omega^2}{2}x^2\,\tilde{\psi}(x)+\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\ell(\ell+1)}{a^2}\,\tilde{\psi}(x)=E\,\tilde{\psi}(x) \tag{5.7.15}$$

と近似する。

(5.7.15) は，エネルギーの原点がずれていることを除けば，通常の一次元調和振動子のシュレディンガー方程式である。よってエネルギー固有値は量子数 $n=0,1,2\ldots$ で指定できる。けっきょく，全体のエネルギー固有値は，

$$E_{n,\ell,\nu}=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)+\frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2I} \tag{5.7.16}$$

となる。ただし $I=ma^2$ は分子の慣性モーメントである。

あとは，$e^{-\beta E_{n,\ell,\nu}}$ をすべての量子数について足し上げれば $z_{\mathrm{rel}}(\beta)$ が得られる。回転の自由度と振動の自由度が分離したので，分配関数も $z_{\mathrm{rel}}(\beta)=z_{\mathrm{rot}}(\beta)\,z_{\mathrm{vib}}(\beta)$ のように積に分けることができる。回転の分配関数は，

$$z_{\mathrm{rot}}(\beta)=\sum_{\ell=0}^{\infty}\sum_{\nu=-\ell}^{\ell}\exp\left[-\frac{\beta\hbar^2}{2I}\ell(\ell+1)\right]=\sum_{\ell=0}^{\infty}(2\ell+1)\,\exp\left[-\frac{\beta\hbar^2}{2I}\ell(\ell+1)\right] \tag{5.7.17}$$

であり，振動の分配関数は

$$z_{\mathrm{vib}}(\beta)=\sum_{n=0}^{\infty}\exp\left[-\beta\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)\right]=\frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} \tag{5.7.18}$$

である（この計算は (5.5.4) と同じ）。

分配関数が積に分離したので，相対運動からの一分子あたりの比熱への寄与 (5.7.7) は，$c_{\mathrm{rel}}(T)=c_{\mathrm{rot}}(T)+c_{\mathrm{vib}}(T)$ と和に分かれる。もちろん，

$$c_{\mathrm{rot}}(T)=-\frac{d}{dT}\frac{\partial}{\partial\beta}\log z_{\mathrm{rot}}(\beta),\qquad c_{\mathrm{vib}}(T)=-\frac{d}{dT}\frac{\partial}{\partial\beta}\log z_{\mathrm{vib}}(\beta) \tag{5.7.19}$$

---

76) たとえば，（後で引用する）NO 分子でのデータを使うと $a/b\sim 20$ と見積もれる。

である。

回転からの寄与

まず，目新しい回転からの寄与を調べてみよう。(5.7.17) の和を正確に評価することはできないので，低温と高温の極限を見よう。

まず，温度が十分に低く，$\beta\hbar^2/(2I) \gg 1$ つまり $kT \ll \hbar^2/(2I)$ が成り立つとしよう。このときは，(5.7.17) の最右辺での和を $\ell = 1$ までで打ち切って，

$$z_{\mathrm{rot}}(\beta) \simeq 1 + 3\,e^{-\beta\hbar^2/I} \tag{5.7.20}$$

と評価できる。ここから一分子あたりの比熱への寄与を求めると，

$$c_{\mathrm{rot}}(T) \simeq \frac{d}{dT}\left(\frac{3\hbar^2}{I}e^{-\hbar^2/(IkT)}\right) = \frac{3\hbar^4}{I^2kT^2}e^{-\hbar^2/(IkT)} \tag{5.7.21}$$

となる。もちろん，この比熱はきわめて小さい。

逆に，温度が十分に高く，$\beta\hbar^2/(2I) \ll 1$ つまり $kT \gg \hbar^2/(2I)$ が成り立つ場合を見よう。すると，(5.7.17) の最右辺での和には ℓ が大きいところだけが寄与するので，$\ell + 1 \simeq \ell$ とし，さらに $x = \sqrt{\beta/I}\,\hbar\ell$ として和を積分で近似し，

$$z_{\mathrm{rot}}(\beta) \simeq \sum_{\ell=0}^{\infty} 2\ell \exp\left[-\frac{\beta\hbar^2}{2I}\ell^2\right] \simeq \frac{2I}{\beta\hbar^2}\int_0^{\infty} dx\, x\, e^{-x^2/2} = \frac{2I}{\beta\hbar^2} \tag{5.7.22}$$

と評価できる。明らかに，

$$c_{\mathrm{rot}}(T) \simeq \frac{d}{dT}(kT) = k \tag{5.7.23}$$

である。

$c_{\mathrm{rot}}(T)$ を広い温度領域で数値計算すると，図 5.15 のようになる。たしかに，(5.7.21) と (5.7.23) のふるまいをつないでいるが，温度を上げたとき単調に増加するのでなく，いったん大きくなりすぎてから減少しつつ一定値に落ち着くのが特徴的である。

たとえばNO 分子についてのデータを調べると，$\hbar^2/(2Ik) \simeq 2.4$ K であり[77]，他の分子についてもほぼ同程度の値が得られる。つまり，通常の温度は，分子の回転の自由度にとっては既に十分に高温であり，比熱は (5.7.23)

---

77) 『理科年表』によると，NO 分子内での二つの原子核の距離は $a \simeq 1.151 \times 10^{-8}$ m. N と O の質量数が 14 と 16 ということを使えば，後は計算できる。

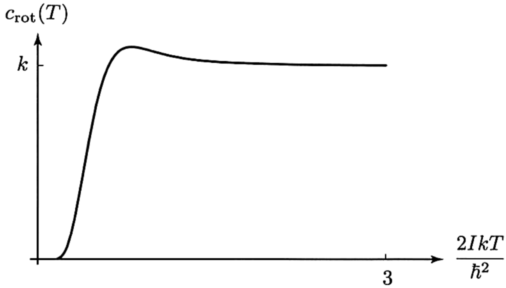


図 5.15 横軸を（無次元化した）温度にとり，一分子の比熱への回転運動からの寄与 $c_{\rm rot}(T)$ をプロットした。$c_{\rm rot}(T)$ は低温ではきわめて小さく，温度を上げていくと，ピークを経て高温極限での値 k に近づいていく。

のように一定値 k であるとしてよい。

振動からの寄与と常温での気体の熱容量

続いて振動からの寄与を見よう。といっても，これは単なる調和振動子の問題だから，(5.7.18) に対応する比熱は (5.5.8) ですでに求めてある（図 5.8 も参照)。$kT \ll \hbar\omega$ が成り立つ低温では，振動子は「凍って」しまい，比熱 $c_{\rm vib}(T)$ は (5.5.9) のようにきわめて小さい。一方，$kT \gg \hbar\omega$ が成り立つ高温では，古典的な統計力学の結果が正しくなり，比熱は $c_{\rm vib}(T) \simeq k$ と一定値をとる。

再び NO 分子についてのデータを見ると，$\hbar\omega/k \simeq 2700$ K であり[78]，他の分子でもやはりこの温度は高い。つまり，室温程度の温度は，振動の自由度にとっては十分に低温であり，比熱 $c_{\rm vib}(T)$ は無視できるほど小さいのである。

結局，(5.7.23) のように $c_{\rm rot}(T) \simeq k$ だから，$c_{\rm rel}(T) = c_{\rm rot}(T) + c_{\rm vib}(T) \simeq k$ となり，重心の運動の寄与と合わせて（(5.7.6) より）気体全体の熱容量は $C_{\rm v}(T) \simeq (5/2)Nk = (5/2)nR$ となる。これは，5-7-2 節の終わりに述べた実験事実ともよく一致する結果である[79]。

78) 『理科年表』によると，NO 気体の赤外吸収のピークの波数は $\tilde{k} \simeq 1876\ {\rm cm}^{-1}$ である。ただし，ここでいう波数は，文字通り「1 cm の中にある波の個数」であり，物理で使う波数とは 2π 倍異なっている。よって $\hbar\omega = hc\tilde{k}$ となる。

79) 今日では，簡単な構造の多原子分子からなる気体の熱容量の理論計算はきわめて正確だと信じられている。たとえば，H_2 気体では，分子の回転の自由度を特徴づける温度が

二原子分子には，回転の自由度と振動の自由度がある。しかし，室温では，量子効果のために振動の自由度は「凍って」しまい，熱容量には全く寄与しない。熱容量は，重心の運動と回転の自由度だけで決まってしまうのだ。これが，マクスウェルやボルツマンを悩ませた難問への答だ。量子力学が全く知られていなかった時代に生きた彼らには解決しようもない問題だったのである。

演習問題 5.

5.1 [スピン S の常磁性体] 5-3-2 節では各々の原子が一つの不対電子をもつ場合の常磁性を調べた。一般の磁性体では各々の原子で複数の電子が磁性に寄与することがある。その場合には，原子を大きさ $S=1/2,1,3/2,2,\ldots$ のスピンとみなす[80]（S は物質に応じて定まる定数）。スピンの z 方向の成分（に -1 をかけたもの）を $M=-S,-S+1,\ldots,S$ とすると，磁場中での単独のスピンのエネルギーは (5.3.7) にならって $E_S=-g\mu_{\mathrm{B}}\,HM$ である（g は物質に依存する定数）。互いに相互作用しないこのようなスピンが N 個集まった系の平衡状態でのスピン一つあたりの磁化と，（磁場 0 での）磁化率を求めよ。なお，磁化をブリルアン[81]関数

$$B_S(x):=\{(2S+1)/(2S)\}\coth[\{(2S+1)/(2S)\}x]-\{1/(2S)\}\coth[x/(2S)]$$

で表せ。

5.2 [スピン 1 の常磁性体] $S=1$ のスピンをもつ原子（問題 5.1 参照）が N 個集まった常磁性体を扱う。i 番目のスピンを記述するスピン変数 σ_i は $\sigma_i=-1,0,1$ の三通りの値をとる。系のエネルギー固有状態は，スピン変数の組 $(\sigma_1,\ldots,\sigma_N)$ で指定される。磁性体が磁場 H の中にあるときのエネルギー固有値を $E_{(\sigma_1,\ldots,\sigma_N)}=-\mu_0 H\sum_{i=1}^{N}\sigma_i+D\sum_{i=1}^{N}(\sigma_i)^2$ とする。磁気モーメント μ_0 は正の定数であり，D は物質に固有の定数（結晶場異方性と呼ばれる）である。この系が逆温度 β の平衡状態にある。

(a) この系の分配関数を求めよ。

(b) この系の全エネルギーの期待値を求めよ。

(c) 磁化 $\hat{m}=(\mu_0/N)\sum_{j=1}^{N}\hat{\sigma}_j$ の期待値を求めよ。

$\hbar^2/(2Ik)\simeq 85$ K と比較的高いため，低温で回転の自由度が「凍り」始めて熱容量が小さくなる様子も実験的に観測される（ただし，H_2 分子では原子核が同種であること，原子核スピンの緩和が遅いことによって，理論的な扱いはここで述べたものより複雑になる）。

80） 原子のまわりの縮退した軌道に入っている n 個の電子のスピンがフント結合により向きを揃えると大きさ $n/2$ のスピンとしてふるまう。

81） Léon Nicolas Brillouin (1889–1969) フランスの物理学者。ブリルアンゾーン，WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin) 近似などにも名前を残す。

(d) $N \gg 1$ では磁化のゆらぎが無視できることを示せ。

(e) （磁場 0 での）磁化率 $\chi(\beta)$ を求めよ。高温と低温でのふるまいを評価し，温度の関数としてグラフを描け（D の正負に注意）。

5.3 [三つずつのスピンが相互作用する系] 5-3-3 節とほとんど同じだが，ここでは，三つずつのスピンが組になって相互作用し合っている系を考えよう。系が磁場 H のもとにあるとき，エネルギー固有状態 $(\sigma_1, \ldots, \sigma_N)$（ただし，$\sigma_i = \pm 1$）のエネルギー固有値を

$$E_{(\sigma_1,\ldots,\sigma_N)} = -J \sum_{i=1}^{N/3} (\sigma_{3i-2}\,\sigma_{3i-1} + \sigma_{3i-1}\,\sigma_{3i} + \sigma_{3i-2}\,\sigma_{3i}) - \mu_0 H \sum_{i=1}^{N} \sigma_i$$

とする（N は 3 の倍数)。この系が逆温度 β の平衡状態にある。

(a) まず，スピン三つの系について，エネルギー固有値と対応するエネルギー固有状態を具体的に列挙せよ。

(b) 全系の分配関数を求めよ。

(c) $H = 0$ でのエネルギーの期待値と比熱を求めよ。

(d) 磁化の期待値と（磁場 0 での）磁化率を求めよ。高温と低温での磁化率のふるまいを評価し，その意味を考察せよ（J の正負に注意)。

5.4 [簡単な量子スピン系] 5-3-3 節で扱った相互作用するスピン系の量子スピン版を考察する（量子力学における角運動量やスピンの取り扱いに慣れている必要がある)。ここでも隣り合ったスピンのペアが相互作用し合っているような系を考える。ただし，スピンは大きさ 1/2 の量子力学的スピンとし，ハミルトニアンを $\hat{H} = -J \sum_{i=1}^{N/2} \hat{\boldsymbol{S}}_{2i-1} \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_{2i}$ とする。$\hat{\boldsymbol{S}}_i$ は i 番目のスピンのスピン演算子ベクトル (5.3.6) である。

(a) $N = 2$ の系について，エネルギー固有状態とエネルギー固有値を求めよ。

(b) 全系の分配関数を求めよ。

(c) エネルギーの期待値と比熱を求めよ。低温での比熱のふるまいを調べよ（J の正負に注意)。

(d) エントロピーを求め，$T \searrow 0$ の極限を求めよ（J の正負に注意)。

5.5 [円錐状の容器の中の気体] (x, y, z) をデカルト座標，α, H を正の定数とする。$0 \le z \le H$, $\sqrt{x^2 + y^2} \le \alpha z$ で指定される逆円錐状の領域に N 個の質量 m の粒子からなる古典的な理想気体が入っている。z-軸の負の方向に一様な重力（重力加速度 g）がかかっている。低温と高温での熱容量を評価せよ。ただし，それぞれの極限の値だけでなく最低次の補正まで求めよ。

5.6 [一次元の相互作用する気体] 1 次元の古典系であれば分子間に短距離相互作用のある系を正確に扱うことができる。v_0, a, b（ただし $a > b > 0$）を定数とする。1 次元の半無限領域 $x \ge 0$ に N 個の分子がある（$N \gg 1$ とする)。分子間の相互作用は距離 $r \ge 0$ のみに依存するポテンシャル $v(r)$ で記述される。ここで，

$$v(r) = \infty \ (r < a), \quad v(r) = -v_0 \ (a \le r \le a + b), \quad v(r) = 0 \ (r > a + b)$$

である。距離 a 以下には近寄れない剛体的相互作用と短距離の相互作用の両方がある。また，もっとも右端にいる分子には左向きに P の力を加える（これは圧力の代わり）。この系を古典的に扱い逆温度 β の平衡状態での密度 $\rho(\beta, P)$ を求めよ。

6. 格子振動と結晶の比熱

調和振動子の統計力学の応用として，結晶の比熱の問題を議論する。単独の物理のテーマとしても重要であり，整理すべきことも多いので，独立した章で扱うことにする。

結晶とは，物質を構成する原子が格子状の秩序構造をとった状態である。理想的な固体の状態といっていいだろう。われわれの身のまわりには様々な結晶があり，それらは，電気伝導や磁性（5-3-2 節，11 章参照）をはじめとした多彩な物理現象の舞台になっている。ここでは，結晶そのものの普遍的な性質に焦点をあて，結晶格子の微小な振動が固体の熱的な性質にどのように寄与するかを見ていこう[1)]。これは，歴史的にも，統計力学と量子論の試金石になった重要なテーマである。

適切な相互作用をする原子の集団が十分に低温で平衡にあれば，結晶の構造が自発的に現れることは経験的にわかっている。よって，原理的には，原子の集団を統計力学で扱い，その平衡状態の種々の性質を調べさえすれば，自動的に結晶の性質がわかることになる。しかし，今のところ，相互作用する原子集団から出発して結晶の存在を導き出すことは，人類の数学的能力をこえる難問であり，満足のいく理論は全くできていない。そこで，より現実的なアプローチでは，原子の集団が結晶を形成することは天下りに認めたうえで，結晶を舞台にした「物理」を理解することを目指す。ここでも，そのような方針で進もう。

まず 6-1 節で，もっとも簡単なモデルを古典論と量子論それぞれの立場から調べ，その限界を明らかにする。6-2 節と 6-3 節では，統計力学をいったん離れ，格子振動の力学を詳しく議論する。6-4 節では，それらの結果をふまえて，三次元の結晶の低温での比熱のふるまいを調べる。

なお，この章で必要とする統計力学の知識は，5-5 節にまとめた調和振動子の平衡状態についての結果だけである。

1） 金属では自由に動き回る電子からの比熱への寄与もあるが，ここでは考えない。金属中の電子による比熱の問題は，10-3-2 節で扱う。

6-1　アインシュタインモデルとその問題点

結晶の熱的性質を調べるための考えうるもっとも簡単なモデルを調べよう。まずボルツマンによる古典論を，次いでアインシュタインによる量子論を議論する。そして，このモデルでは低温での結晶の比熱のふるまいは理解できないことを見る。

格子振動のもっとも簡単なモデル

固体の結晶とは，もっとも大ざっぱに言えば，各々の原子が結晶構造から定まる安定な位置にしっかりと固定された状態である。とはいっても，温度が有限のときには（量子系では絶対零度でも）原子が完璧に静止しているということはなく，安定な位置のまわりでわずかに振動しているはずだ。そこで，結晶のもっとも簡単なモデル化として，図 6.1 (b) のように，個々の原子を独立の調和振動子ととらえることにする。各々の原子は，その安定点のまわりで三次元的な微小振動を行なうと考えるのだ。

ある原子の安定点からのずれを $\boldsymbol{q} = (q_\mathrm{x}, q_\mathrm{y}, q_\mathrm{z})$ として，ずれによるエネルギーの増加が $V(\boldsymbol{q}) = (\kappa/2)|\boldsymbol{q}|^2$ という形をしているとしよう。$\kappa > 0$ はバネ定数である。原子の質量を m とし，ずれに対応する運動量を $\boldsymbol{p} = m\dot{\boldsymbol{q}}$ とすれば，この原子一つのエネルギー（ハミルトニアン）は，

$$H = \frac{|\boldsymbol{p}|^2}{2m} + V(\boldsymbol{q}) = \left(\frac{{p_\mathrm{x}}^2}{2m} + \frac{\kappa\, {q_\mathrm{x}}^2}{2}\right) + \left(\frac{{p_\mathrm{y}}^2}{2m} + \frac{\kappa\, {q_\mathrm{y}}^2}{2}\right) + \left(\frac{{p_\mathrm{z}}^2}{2m} + \frac{\kappa\, {q_\mathrm{z}}^2}{2}\right) \tag{6.1.1}$$

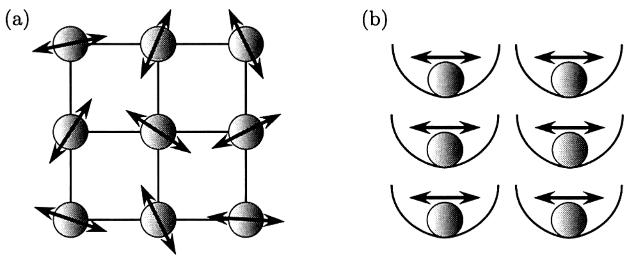


図 6.1　結晶のもっとも簡単なモデル化。(a) 結晶では，安定な格子状の配置のまわりで，個々の原子が振動している。(b) これを，各々の原子が安定なポテンシャルの底で微小振動しているモデルで表す。原子は互いに独立であり，異なった原子の振動は相関しない。

となる。これは，角振動数が $\omega_{\mathrm{E}} := \sqrt{\kappa/m}$ の独立な調和振動子が三つ集まった系とみることができる。

結晶の中には全部で N 個の原子があるとする。各々の原子が三つの調和振動子に相当するのだから，結晶全体は，互いに独立な，角振動数 ω_{E} の調和振動子が $3N$ 個集まったものとみなすことができる。これが，結晶の格子振動のもっとも簡単なモデルである。

古典論——ボルツマンの結果とデュロン・プティの法則

この簡単なモデルの平衡状態の性質を，歴史に従って，まず古典的な統計力学（古典近似）で調べてみよう。

実は，解析することは何もない。個々の調和振動子のエネルギーの期待値は (5.5.7)（および (5.6.22) のすぐ下）で見たように kT に等しいのだから，結晶全体の格子振動によるエネルギーの期待値は，

$$\langle \hat{H} \rangle_{\beta}^{\mathrm{can}} = 3NkT = 3nRT \tag{6.1.2}$$

に等しい。ただし，$R = N_{\mathrm{A}}k$ は気体定数，$n = N/N_{\mathrm{A}}$ は結晶全体のモル数（正確にいえば，モルで測った物質量）である（詳しくは (4.2.24) を参照)。これをモル比熱（1 モルあたりの熱容量）の言葉に焼き直せば，

$$c(T) := \frac{d}{dT}\left(\frac{\langle \hat{H} \rangle_{\beta}^{\mathrm{can}}}{n}\right) = 3R \tag{6.1.3}$$

となる。**結晶のモル比熱は，物質の種類にも温度にも依存せず，**$3R$ **という一定値をとるのだ**。これは，統計力学の一般論の完成の寸前の 1876 年にボルツマンが導いた美しく普遍的な結果である。

理論的導出から約半世紀前の 1819 年に，デュロン[2)]とプティ[3)]は，多くの固体のモル比熱が，ほぼ $3R \simeq 24.9\ \mathrm{J(mol\ K)^{-1}}$ に近い値をとることを観測している[4)]。古典的な調和振動子の統計力学によるモデル化は，みごとに実験事実を説明するのである。(6.1.3) の関係は，**デュロン・プティの法則** (Dulong-Petit law) と呼ばれている。

2） Pierre Louis Dulong (1785–1838) フランスの物理学者，化学者。彼自身が発見した三塩化窒素を用いた実験中に爆発がおき，片目を失明したという。

3） Aléxis Thérèse Petit (1791-1820) フランスの物理学者。

4） 最近の文献から室温でのモル比熱のデータを拾ってみると，鉄 $25.0\ \mathrm{J(mol\ K)^{-1}}$，アルミニウム $24.3\ \mathrm{J(mol\ K)^{-1}}$，銀 $25.5\ \mathrm{J(mol\ K)^{-1}}$，銅 $24.5\ \mathrm{J(mol\ K)^{-1}}$，シリコン $20.0\ \mathrm{J(mol\ K)^{-1}}$ などであり，シリコン以外は $3R \simeq 24.9\ \mathrm{J(mol\ K)^{-1}}$ にかなり近い。

しかし，デュロン・プティの法則は完璧な法則ではなかった。デュロンとプティに続く実験により，**デュロン・プティの法則** (6.1.3) **が成り立つのは温度が高い領域だけであり，低温でのモル比熱は** $3R$ **よりも小さくなること**，さらに，**この温度依存性は普遍的でなく，物質によって異なっていることが**多くの物質で観測されていた。ボルツマンは，このような低温での異常は，温度が下がると結晶中の原子が互いにくっつくために，振動できる自由度が減ることで生じるのだろうと考えていた。今となっては，これは的を外したアイディアだが，固体内部の原子の様子など全くわかっていなかった当時としては自然な推測だったといえるだろう[5)]。

量子論——アインシュタインモデル

低温での比熱の異常に対して，1906 年に，アインシュタインが新しいアプローチを提唱した。彼は，上で述べたように格子振動を $3N$ 個の角振動数 ω_{E} の調和振動子の集まりとみなし，さらに，それらを量子力学的に取り扱ったのだ。このような格子振動のモデルを**アインシュタインモデル** (Einstein model) と呼ぶ[6)]。

5-5 節で述べたように，量子力学的な調和振動子のエネルギーの期待値を最初に求めたのは，1900 年のプランクである。アインシュタインは，1906 年の論文で，このプランクの結果の，より見通しのよい再導出を行なっている。われわれは 5-5 節で，完成している調和振動子の量子論に統計力学を適用するという，もっとも能率的な進み方をした。必要な計算は終わっている。単一の振動子のエネルギーの期待値についての (5.5.5) から，直ちに，結晶全体の格子振動のエネルギーの期待値は，

$$\langle \hat{H} \rangle_\beta^{\mathrm{can}} = 3N\left(\frac{\hbar\,\omega_{\mathrm{E}}}{2} + \frac{\hbar\,\omega_{\mathrm{E}}}{e^{\beta\,\hbar\,\omega_{\mathrm{E}}} - 1}\right) \tag{6.1.4}$$

となり，対応するモル比熱は，(5.5.8) のように，

$$c(T) := \frac{d}{dT}\left(\frac{\langle \hat{H} \rangle_\beta^{\mathrm{can}}}{n}\right) = \frac{3N_{\mathrm{A}}(\hbar\omega_{\mathrm{E}})^2}{kT^2}\left\{2\sinh\left(\frac{\hbar\omega_{\mathrm{E}}}{2kT}\right)\right\}^{-2} \tag{6.1.5}$$

となることがわかる。比熱の温度依存性は，165 ページの図 5.8 のとおりである。

5-5 節で詳しく見たように，比熱 (6.1.5) は，高温（$\beta\hbar\omega_{\mathrm{E}} \ll 1$）では

5)　実際，当時の統計力学（あるいは，気体分子運動論）にとって最も深刻な問題は，固体の比熱ではなく，多原子分子の気体の比熱の問題だった。5-7 節を見よ。

6)　振動子の角振動数を ω_{E} と書いているが，この添字 E は Einstein の頭文字である。

$c(T) \simeq 3N_\mathrm{A}k = 3R$ となり，デュロン・プティの法則と一致する。さらに，低温では量子効果によって比熱は小さくなり，絶対零度では急激にゼロに近づく。さらに，この低温での挙動には，物質の個性である角振動数 ω_E が顔を出す。実験事実がうまく説明されるようにみえる[7]。

アインシュタインの比熱の理論は，固体の性質を理解するために量子論と統計力学を用いた最初の例である。今日，物理学の多くの部分を占める広大な分野になった固体の量子論の開祖も，また，アインシュタインなのである。

アインシュタインモデルの問題点

しかし，アインシュタインによるこの理論も，結晶の比熱の本質を尽くしてはいない。

比熱が低温で小さくなる傾向は実験と一致するものの，実測される温度依存性とアインシュタインによる (6.1.5) は（低温での詳しいデータを用いると）有意にずれてしまう。特に，$T \searrow 0$ となるとき，アインシュタインモデルの比熱は (5.5.9) のように急激にゼロに近づくが，現実でのゼロへの収束はそれほど激しくはない。後に 6-4 節で見るが，最終的な信頼できる理論では，$T \searrow 0$ で，比熱は T^3 に比例して小さくなることが示される。

また，純粋に理論的に考えても，各々の原子を独立な調和振動子として扱うことには無理がある。アインシュタイン自身，これは粗いモデルだと認めている。実際の結晶では，原子どうしが結合し合って格子の構造が保たれているのだから，一つの原子の振動は周囲の原子の振動に影響を与える。当然，数多くの原子が関わる集団的な振動も起こるはずだ。格子振動による比熱の問題を解くには，このような集団的な振動を正しく扱う必要がある。

6-2 一次元格子系の固有振動のモード

この節と続く 6-3 節では，いったん統計力学を離れて，格子振動での集団的な振動をいかに扱うかという力学の問題を考える。いわゆる連成振動 (coupled oscillation) の問題である。力学を学んだときにしっかりと身につ

7) 実際，アインシュタインはダイアモンドの比熱測定の実験データへのフィットを行ない，自分の理論が実験とよく一致することを確認している。ただし，より低温の領域を含む詳しいデータと比べると，アインシュタインの理論は実験結果からずれてしまう。

けた読者もいるだろうが，ここでは，そうでない読者を想定して基礎的なところから丁寧に解説する。

この節では，もっとも基本的な一次元の連成振動を扱う。6-2-1 節で考える問題と主な結果を見た後，6-2-2 節と 6-2-3 節でニュートン力学での扱いを詳しく述べる。6-2-4 節でそれらの結果を解析力学と量子力学に拡張する。続く 6-3 節でこれらの結果を一般化する。連成振動の力学に通じている読者は，6-2-1 節の内容に目を通してから，三次元の結晶の比熱を議論する 6-4 節に一気にとんでいいだろう。

6-2-1　モデルと主要な結果

モデル

自然長 a でバネ定数 κ の理想的なバネと，大きさの無視できる質量 m の粒子（質点）から構成される理想的な一次元の連成振動の系を扱う。簡単のため，古典力学の言葉でモデルを説明する。

図 6.2 のように，N 個の粒子を一直線上に間隔 a でずらりと並べ，隣り合う粒子のあいだを自然長 a のバネで結ぶ。さらに，両端の粒子を a だけ離れた両側の壁に同じバネで結ぶ。もちろん両側の壁は動かない。こうして，全長が $(N+1)a$ のバネと粒子の系ができる。この状態は，粒子に力が働かないので，ニュートン方程式の静的な解になっている。この解は安定なので，以下では，安定な配置と呼ぼう。

バネのつくる直線に沿って x-軸をとり，左側の壁の位置を $x=0$ とする。安定な配置での粒子の位置 $a, 2a, \ldots, Na$ を集めたものを

$$\mathcal{X} := \{a, 2a, 3a, \ldots, Na\} \tag{6.2.1}$$

と書く。図 6.2 のように，安定な配置での位置 $x \in \mathcal{X}$ を使って粒子を区別する（つまり，x を粒子の名前とする）ことにしよう[8)]。

粒子たちは，x-軸の方向だけに微小に運動することができるとする。$x \in \mathcal{X}$ について，q_x を粒子 x の安定点からのずれとする（もちろん，x-軸正方向へのずれを正とする）。対応する運動量を $p_x = m\dot{q}_x$ と書く（図 6.2）。格子全体のポテンシャルエネルギーは，個々のバネのポテンシャルエネルギーの和なので，この系のエネルギー（古典的ハミルトニアン）は，

8）少しだけ集合の記号を使う。$\{a, 2a, 3a, \ldots, Na\}$ は，$a, 2a \ldots, Na$ という N 個の要素からなる集合。$x \in \mathcal{X}$ というのは，x がこの集合の要素という意味。

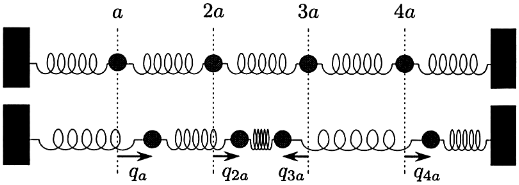


図 6.2 一次元の格子振動の理想化されたモデル。上の安定な配置では，N 個（ここでは $N=4$）の粒子が距離 a ずつ離れて一直線上に並んでいて，これらは自然長が a の理想的なバネでつながれている。両端の粒子は同じバネで両側の壁につながれている。粒子たちに，この安定な配置での位置によって，$a, 2a, \ldots, Na$ と名前をつける。粒子は，直線上のみを微小に動くことができるとする。下のような一般の配置で，粒子 na（安定な状態で na にいた粒子）の安定状態からのずれを q_{na} と書く。上の図では $q_{3a}<0$ であり，それ以外の変位は正。理論的には微小振動だけを扱うので，この図の変位は大きすぎる。

$$H(q_a, \ldots, q_{Na}, p_a, \ldots, p_{Na}) = \sum_{x\in\mathcal{X}} \frac{{p_x}^2}{2m} + \frac{\kappa}{2} \sum_{x=0,a,\ldots,Na} (q_x - q_{x+a})^2 \tag{6.2.2}$$

である。ただし，両端が固定されていることに対応して $q_0 = q_{(N+1)a} = 0$ とする。

独立な調和振動子への分解

エネルギー (6.2.2) の形から（あるいは，図 6.2 からも）明らかなように，この問題では，隣り合う粒子どうしが力を及ぼし合っている。ある粒子が運動すればそれにつられて隣の粒子が運動し，そうするとそのまた隣が運動し，という具合に運動の影響が次から次へと伝わっていく。結局，運動の影響は，すべての粒子に及ぶはずだ。個々の粒子が独立な調和振動子としてふるまうことはあり得ない。

ところが，この問題を固有振動のモードと呼ばれる運動に分解することで，結局は，**N 個の独立な調和振動子の問題に書き換えることができる。**ただし，この新しい書き方では，調和振動子は（安定な）位置 $x\in\mathcal{X}$ ではなく，

$$k = \frac{\pi}{(N+1)a}, \frac{\pi}{(N+1)a}2, \ldots, \frac{\pi}{(N+1)a}N \tag{6.2.3}$$

という値をとる波数 k で指定される。そして波数 k に対応する振動子の角振動数は，

$$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{\kappa}{m}}\sin\frac{ak}{2} \tag{6.2.4}$$

となる[9)]。この結果は，古典論だけでなく，量子力学の場合にもあてはまる。

この節のここから先では，以上の結果の導出，つまり，いかにして粒子の運動のあいだの「からみ合い」をほぐして，この問題を独立な調和振動子の集まりとみるかを解説する。

6-2-2 ニュートン力学による取り扱い

まず，直観的に把握しやすいニュートン力学の設定で，固有振動のモードへの分解を詳しく見よう。

運動方程式

時刻 t における粒子 x の安定な位置からの微小なずれを $q_x(t)$ とする。運動方程式は，

$$m\frac{d^2}{dt^2}q_x(t) = -\kappa\{q_x(t) - q_{x+a}(t)\} - \kappa\{q_x(t) - q_{x-a}(t)\} \tag{6.2.5}$$

をすべての $x \in \mathcal{X}$ について連立させたものだ。これは，図 6.2 を見ながら，粒子 x につながっている左右のバネからの力を求めて導くこともできるし，(6.2.2) のエネルギーから導くこともできる。なお，格子の両端が固定されていることに対応して，すべての t において $q_0(t) = q_{(N+1)a}(t) = 0$ とする。

運動方程式 (6.2.5) を行列とベクトルの言葉で書き直しておくと便利だ。$x, x' \in \mathcal{X}$ について，

$$K_{x,x'} = \begin{cases} 2\kappa, & x = x' \\ -\kappa, & |x - x'| = a \\ 0, & \text{それら以外} \end{cases} \tag{6.2.6}$$

という量を定義する。すると，運動方程式 (6.2.5) は，

$$m\frac{d^2}{dt^2}q_x(t) = -\sum_{x'\in\mathcal{X}} K_{x,x'}\,q_{x'}(t) \qquad (x \in \mathcal{X}) \tag{6.2.7}$$

9) このように，角振動数を波数の関数として表したものを**分散関係** (dispersion relation) という。

という形に書くことができる[10]。$x, x' \in \mathcal{X}$ をベクトルや行列の「足」と思うことにして，変位の（列）ベクトルを $\boldsymbol{q}(t) = (q_x(t))_{x\in\mathcal{X}}$，バネの行列を $\mathsf{K} = (K_{x,x'})_{x,x'\in\mathcal{X}}$ とすると，(6.2.7) は

$$m\,\frac{d^2}{dt^2}\boldsymbol{q}(t) = -\mathsf{K}\,\boldsymbol{q}(t) \tag{6.2.8}$$

という簡単な形に整理できる。

固有振動

上で導入した $N\times N$ 行列 $\mathsf{K} = (K_{x,x'})_{x,x'\in\mathcal{X}}$ は実対称行列である。よって，線形代数の一般論から，K の固有値はすべて実数であり，互いに直交する N 個の（実数を成分にもつ）固有ベクトルが存在することが言える[11]。これらの固有ベクトルを k という名前で区別することにして，$\boldsymbol{\xi}^{(k)} = (\xi_x^{(k)})_{x\in\mathcal{X}}$ と書き，対応する K の固有値を $\alpha^{(k)}$ と書く。念のため，式で書いておくと，

$$\mathsf{K}\,\boldsymbol{\xi}^{(k)} = \alpha^{(k)}\,\boldsymbol{\xi}^{(k)} \tag{6.2.9}$$

あるいは，

$$\sum_{x'\in\mathcal{X}} K_{x,x'}\,\xi_{x'}^{(k)} = \alpha^{(k)}\,\xi_x^{(k)} \qquad (x\in\mathcal{X}) \tag{6.2.10}$$

ということである。すべての固有ベクトルの名前 k を集めた集合を $\mathcal{K}$ と書こう。k や $\mathcal{K}$ の具体的な形は，すぐ後に 6-2-3 節で求める。

N 個の固有ベクトルを規格化しておくと，直交性と合わせて，正規直交関係

$$\sum_{x\in\mathcal{X}} \xi_x^{(k)}\,\xi_x^{(k')} = \delta_{k,k'} \tag{6.2.11}$$

がすべての $k, k' \in \mathcal{K}$ について成立する。このように互いに直交するベクトルが N 個あれば，それらは線形独立なので，全空間の基底になる。この事実を使うと，

$$\sum_{k\in\mathcal{K}} \xi_x^{(k)}\,\xi_{x'}^{(k)} = \delta_{x,x'} \tag{6.2.12}$$

という，完全性の関係を示すことができる[12]。

ここで k を一つ固定する。時間だけの関数 $\varphi(t)$ を用いて，

10）上式がすべての $x\in\mathcal{X}$ について成り立つことを示すために，$(x\in\mathcal{X})$ と書いた。

11）たとえば，[8] 6.5 節を見よ。

12）念のために導出。第 x 成分が 1 でそれ以外が 0 の単位ベクトルを $\boldsymbol{e}^{(x)}$ と書く。$\boldsymbol{\xi}^{(k)}$ を集めたものが正規直交基底であることから，$\boldsymbol{e}^{(x)} = \sum_k \xi_x^{(k)}\,\boldsymbol{\xi}^{(k)}$ と展開できる。単位ベク

$$q_x(t) = \varphi(t)\,\xi_x^{(k)} \qquad (x \in \mathcal{X}) \tag{6.2.13}$$

と書けるような運動 $q_x(t)$ を考えてみよう。これを，運動方程式 (6.2.7) に代入すると，左辺は，もちろん $m\,\{d^2\varphi(t)/dt^2\}\,\xi_x^{(k)}$ であり，右辺は，(6.2.10) を使うと，

$$-\sum_{x'\in\mathcal{X}} K_{x,x'}\,\varphi(t)\,\xi_{x'}^{(k)} = -\alpha^{(k)}\,\varphi(t)\,\xi_x^{(k)} \tag{6.2.14}$$

となる。ここで，左辺と右辺に共通の $\xi_x^{(k)}$ が現れた。両辺がすべての x において等しいためには，

$$m\,\frac{d^2}{dt^2}\varphi(t) = -\alpha^{(k)}\,\varphi(t) \tag{6.2.15}$$

であればいいことがわかる。(6.2.15) は，角振動数 $\omega(k) := \sqrt{\alpha^{(k)}/m}$ の調和振動子の運動方程式であり，その一般解は $\varphi(t) = \varphi_0\,\cos(\omega(k)\,t + \theta_0)$ である（φ_0, θ_0 は初期条件で決まる任意定数)。

(6.2.13) に戻せば，運動方程式 (6.2.5) の解の一つ

$$q_x(t) = \varphi_0\,\cos(\omega(k)\,t + \theta_0)\,\xi_x^{(k)} \qquad (x \in \mathcal{X}) \tag{6.2.16}$$

が得られたことになる。これは，空間的な変動のパターンが $\xi_x^{(k)}$ という形に固定されたまま（ここで，k は一つに固定されていて，x は $a, 2a, \ldots, Na$ の範囲を動くことを思い出そう)，全体として角振動数 $\omega(k)$ でコサイン的に時間変化するような解である。空間的な変位と時間的な変動が分離してしまったような解といってもいい。図 6.3 を見よ。このような振動を**固有振動** (proper oscillation) と呼び，その角振動数 $\omega(k)$ を**固有振動数** (proper frequency) と呼ぶ。また，固有振動での運動のことを**ノーマルモード** (normal mode[13]) と呼ぶこともある。

固有振動への分解

任意の初期条件についての運動方程式 (6.2.5) の解を，固有振動（あるいは，ノーマルモード）の重ね合わせで表すことができる。これが，固有振

トルの内積が $\langle \boldsymbol{e}^{(x)}, \boldsymbol{e}^{(x')}\rangle = \sum_{k,k'} \xi_x^{(k)}\,\xi_{x'}^{(k')}\,\langle \boldsymbol{\xi}^{(k)}, \boldsymbol{\xi}^{(k')}\rangle = \sum_{k} \xi_x^{(k)}\,\xi_{x'}^{(k)}$ となることから (6.2.12) が言える。(**進んだ注**：60 ページの脚注 13）で（空間が連続の場合に）フーリエ展開の完全性は自明ではないことを強調した。一方，ここで扱っている空間が離散的な系では，完全性は線形代数の簡単な帰結である。)

13）英語の mode には，「方法」,「様式」,「流儀」などの他，「存在の仕方」,「存在の形態」などの意味がある。ここでは後二者の意味で使っている。

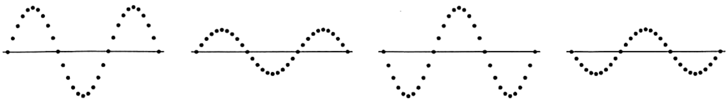


図 6.3 固有振動の例。横軸に安定な配置での位置 x をとり，縦軸に変位 q_x をとり，四つの時刻での変位の様子を示した。節が二つある波のパターンを保ったまま，全体として時間的に振動する。これは半周期の運動を示す。

動のもっとも重要な性質である。

まず，各々の $k \in \mathcal{K}$ に対して，運動方程式

$$m\,\frac{d^2}{dt^2}\varphi_k(t) = -\alpha^{(k)}\,\varphi_k(t) \tag{6.2.17}$$

を満たす時間の関数 $\varphi_k(t)$ を用意する。k は全部で N 個の値をとるから，時間の関数 $\varphi_k(t)$ も N 個ある。これを使って，(6.2.13) の形の固有振動をすべての k について足し上げた

$$q_x(t) = \sum_{k\in\mathcal{K}} \varphi_k(t)\,\xi_x^{(k)} \qquad (x \in \mathcal{X}) \tag{6.2.18}$$

を考える。和の各項 $\varphi_k(t)\,\xi_x^{(k)}$ は，上で見たように，運動方程式 (6.2.5) の解であり，この方程式が線形微分方程式であることから，(6.2.18) も解であることがわかる。

重要なのは，解 (6.2.18) が，格子振動の問題の任意の初期条件をカバーすること，つまり，運動方程式の一般解である，ということだ。ニュートン力学の問題では，初期時刻 $t = 0$ での位置と運動量を任意に指定することができる。すべての粒子 $x \in \mathcal{X}$ について，任意の初期変位 $q_x(0)$ と初期速度 $\dot{q}_x(0)$ が与えられたとする。N 個の互いに直交するベクトル $(\boldsymbol{\xi}^{(k)})_{k\in\mathcal{K}}$ は全空間の基底ベクトルになるので，任意のベクトルを展開することができる。つまり，適切な係数 $\varphi_k(0)$ および $\dot{\varphi}_k(0)$ を選べば，すべての $x \in \mathcal{X}$ について，

$$q_x(0) = \sum_{k\in\mathcal{K}} \varphi_k(0)\,\xi_x^{(k)}, \qquad \dot{q}_x(0) = \sum_{k\in\mathcal{K}} \dot{\varphi}_k(0)\,\xi_x^{(k)} \tag{6.2.19}$$

と書き表すことができる。あとは，各々の $k \in \mathcal{K}$ について，ここで決まっ

た $\varphi_k(0)$ と $\dot{\varphi}_k(0)$ を初期値として，$\varphi_k(t)$ についての（単振動の）運動方程式 (6.2.17) を解きさえすればよい。

こうして，一次元の格子振動の運動方程式 (6.2.5) の一般解は，(6.2.18) のように，すべての固有振動（あるいは，ノーマルモード）の足し合わせで書けることがわかった。さらに，各々の固有振動は，独立な調和振動子であるから，結局，**一次元の格子振動の問題は，N 個の独立な調和振動子の集まりと等価である**ことがわかった。もう少し詳しく言えば，各々の $k \in K$ に対して，角振動数 $\omega(k)$ の調和振動子が一つずつ対応するのである。

これから，行列 K の固有値と固有ベクトルを具体的に求めていこう。すでに予告したように，k は波数で (6.2.3) の範囲を動き，対応する角振動数 $\omega(k)$ は (6.2.4) で決まることを見る。

6-2-3　固有振動のモード

固有振動の具体的な形を知るために，固有ベクトル $\boldsymbol{\xi}^{(k)}$ を求めよう。このように，並進対称性をもった問題[14]では，**フーリエ**[15]**展開** (Fourier expansion) のアイディアが有効である。あるいは，(6.2.6) で決まる行列 K の任意の関数 q_x への作用が

$$\sum_{x' \in \mathcal{X}} K_{x,x'}\, q_{x'} = \kappa\,\{2\,q_x - q_{x-a} - q_{x+a}\} = -\kappa\{(q_{x+a} - q_x) - (q_x - q_{x-a})\} \tag{6.2.20}$$

という二階差分の形になっている（ただし，$q_0 = q_{(N+1)a} = 0$ とした）ことから，その固有関数（固有ベクトル）は三角関数で表されることが推測される。

そこで，**波数** (wave number) k を実数のパラメターとして，固有ベクトルの候補を

$$\xi_x^{(k)} = \sqrt{\frac{2}{N+1}}\,\sin(kx) \tag{6.2.21}$$

とする。前の定数はベクトルが規格化されるように決めた。

14）ただし，ここでは両端を固定した振動を考えているので，本当の意味での並進対称性はないのだが。

15）Jean Baptiste Joseph Fourier (1768 –1830) フランスの数学者，物理学者。幼くして孤児になる，フランス革命に身を投じる，ナポレオンに取り立てられる，など数奇な運命をたどった。熱伝導の問題を実験と理論の両面から研究し，三角関数の和を用いて熱伝導方程式の解を構成する方法を開発した。これは数学（のみならず数理的な科学全般）の流れを変える重要な発見だったのだが，彼の論文が提出されたとき，ラグランジュやラプラスはフーリエ展開の方法の正当性を信じなかったそうだ。

格子の両端が固定されているという境界条件を自然に取り入れるため，これまでも（元来は変位 q_x が定義されていない）$x=0$ と $x=(N+1)a$ では $q_x=0$ という条件を課してきた。$\xi_x^{(k)}$ にも同じ条件を課せばいいだろう。$\xi_0^{(k)}=0$ は自動的に満たされているから，$\xi_{(N+1)a}^{(k)}=0$ という条件を調べればいい。これは，$\sin(k(N+1)a)=0$ ということだから，ある整数 n があって，$k(N+1)a=\pi n$，つまり，

$$k=\frac{\pi}{(N+1)a}\,n \tag{6.2.22}$$

と書けることを意味する。ここで，$n=0$ とすると $\xi_x^{(0)}=0$ になってしまうので，$n=1$ から始めて（独立な固有ベクトルはちょうど N 個であることを考え）n を一つずつ増やして $n=N$ までの N 個をとろう。よって，k の値の集合は，(6.2.3) で予告したように，

$$\mathcal{K}=\left\{\frac{\pi}{(N+1)a},\frac{\pi}{(N+1)a}2,\ldots,\frac{\pi}{(N+1)a}N\right\} \tag{6.2.23}$$

となりそうだ。実際，このように選べば，任意の $k,k'\in\mathcal{K}$ について

$$\sum_{x\in\mathcal{X}}\xi_x^{(k)}\,\xi_x^{(k')}=\delta_{k,k'} \tag{6.2.24}$$

という正規直交性が成り立つ。$k=k'$ については規格化条件なので簡単にわかる。$k\neq k'$ のときの直交性はすぐ下で見る。互いに直交するベクトルが N 個あるわけだから，線形代数の一般論から，これらが基底をなすことがわかる。

この $\boldsymbol{\xi}^{(k)}$ が実際に K の固有ベクトルであることは，(6.2.20) と (6.2.21) を使って，

$$\begin{aligned}\sum_{x'\in\mathcal{X}}K_{x,x'}\,\xi_{x'}^{(k)}&=\kappa\sqrt{\frac{2}{N+1}}\left\{2\sin(kx)-\sin(k(x-a))-\sin(k(x+a))\right\}\\&=\kappa\sqrt{\frac{2}{N+1}}\,2\left\{1-\cos(ka)\right\}\sin(kx)\\&=2\kappa\left\{1-\cos(ka)\right\}\xi_x^{(k)}\end{aligned} \tag{6.2.25}$$

のように確かめられる。三角関数の加法定理を使った。$\boldsymbol{\xi}^{(k)}$ に対応する K の固有値は，

$$\alpha^{(k)}=2\kappa\left\{1-\cos(ka)\right\}=4\kappa\left(\sin\frac{ak}{2}\right)^2 \tag{6.2.26}$$

である。ak は $0<ak<\pi$ の範囲にあるから固有値に縮退はない。実対称行

列の異なった固有値に属する固有ベクトルは必ず直交するから，これで正規直交性 (6.2.24) が言えた。固有値 (6.2.26) に対応する調和振動子 (6.2.15) の角振動数は (6.2.4) で予告したように，

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{\alpha^{(k)}}{m}} = 2\sqrt{\frac{\kappa}{m}}\,\sin\frac{ak}{2} \tag{6.2.27}$$

となることがわかった。

6-2-4　解析力学と量子力学による扱い

6-2-2 節と 6-2-3 節で，ニュートン力学の設定で，一次元の格子系が独立な調和振動子の集まりと等価であることを見た。以下では，この等価性を解析力学の設定に焼き直す。これによって，**エネルギーの観点からも，また，量子論に移行しても，格子振動の問題は調和振動子の集まりと等価であることがわかる。**

ラグランジュ形式の解析力学

まず，ラグランジュ[16)]形式の解析力学の設定で，この等価性を吟味しよう。

もとの格子振動の問題を記述する独立な力学変数を，$(q_x, \dot{q}_x)_{x\in\mathcal{X}}$ とする[17)]。簡単のため $\boldsymbol{q} = (q_x)_{x\in\mathcal{X}}$，$\dot{\boldsymbol{q}} = (\dot{q}_x)_{x\in\mathcal{X}}$ という書き方をする。

これらの変数で表した運動エネルギー $K(\dot{\boldsymbol{q}})$ とポテンシャルエネルギー $V(\boldsymbol{q})$ は，それぞれ，

$$K(\dot{\boldsymbol{q}}) = \sum_{x\in\mathcal{X}} \frac{m}{2}(\dot{q}_x)^2, \qquad V(\boldsymbol{q}) = \frac{\kappa}{2}\sum_{x=0,a,\ldots,Na}(q_x - q_{x+a})^2 \tag{6.2.28}$$

である。ここで $V(\boldsymbol{q})$ の和の範囲は $x \in \mathcal{X}$ でないことに注意。また $q_0 = q_{(N+1)a} = 0$ とした。前に (6.2.6) で定義した行列 $\mathsf{K} = (K_{x,x'})_{x,x'\in\mathcal{X}}$ を使うと，同じポテンシャルエネルギーを

$$V(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{2}\sum_{x,x'\in\mathcal{X}} K_{x,x'}\,q_x\,q_{x'} = \frac{1}{2}\boldsymbol{q}^{\mathrm{t}}\,\mathsf{K}\,\boldsymbol{q} \tag{6.2.29}$$

---

16)　Joseph-Louis Lagrange (1736–1813) イタリアに生まれ，フランスで活躍した偉大な数学者，理論物理学者。変分法，微分方程式，数論などにも業績がある。

17)　これらは，$q_x(t)$, $\dot{q}_x(t)$ の引数 t を省略したものではない。仮想的な $2N$ 個の独立変数を使って，力学の方程式を議論するのが，ラグランジュ形式だったことを思い出そう。

というコンパクトな形に書くことができる[18]。さらに，$\sum_{x\in\mathcal{X}}\dot{q}_x^2=|\dot{\boldsymbol{q}}|^2$ とまとめられることに注意すれば，ラグランジアンは，

$$L(\boldsymbol{q},\dot{\boldsymbol{q}}):=K(\dot{\boldsymbol{q}})-V(\boldsymbol{q})=\frac{m}{2}|\dot{\boldsymbol{q}}|^2-\frac{1}{2}\boldsymbol{q}^{\mathrm{t}}\,\mathsf{K}\,\boldsymbol{q} \tag{6.2.30}$$

となる。

一般化座標 $\boldsymbol{\varphi}=(\varphi_k)_{k\in\mathcal{K}}$ と，対応する一般化速度 $\dot{\boldsymbol{\varphi}}=(\dot{\varphi}_k)_{k\in\mathcal{K}}$ を，

$$\varphi_k:=\sum_{x\in\mathcal{X}}\xi_x^{(k)}\,q_x,\qquad \dot{\varphi}_k:=\sum_{x\in\mathcal{X}}\xi_x^{(k)}\,\dot{q}_x \tag{6.2.31}$$

によって定義する。完全性 (6.2.12) を使うと，これらは，

$$q_x=\sum_{k\in\mathcal{K}}\varphi_k\,\xi_x^{(k)},\qquad \dot{q}_x=\sum_{k\in\mathcal{K}}\dot{\varphi}_k\,\xi_x^{(k)} \tag{6.2.32}$$

を満たすことがわかる。一つ目の式が (6.2.18) と同じ形をしていることに注意。

あとはラグランジュ形式の力学の処方箋（しょほうせん）に従って，運動エネルギーとポテンシャルエネルギーを新しい変数 $\boldsymbol{\varphi}=(\varphi_k)_{k\in\mathcal{K}}$ と $\dot{\boldsymbol{\varphi}}=(\dot{\varphi}_k)_{k\in\mathcal{K}}$ で書き直せばいい。まず運動エネルギーについては，(6.2.32) の二つ目の関係と正規直交性 (6.2.11), (6.2.24) を使うと

$$\begin{aligned}\frac{m}{2}\sum_{x\in\mathcal{X}}(\dot{q}_x)^2&=\frac{m}{2}\sum_{x\in\mathcal{X}}\left(\sum_{k\in\mathcal{K}}\dot{\varphi}_k\,\xi_x^{(k)}\right)\left(\sum_{k'\in\mathcal{K}}\dot{\varphi}_{k'}\,\xi_x^{(k')}\right)\\&=\frac{m}{2}\sum_{k,k'\in\mathcal{K}}\dot{\varphi}_k\,\dot{\varphi}_{k'}\sum_{x\in\mathcal{X}}\xi_x^{(k)}\,\xi_x^{(k')}\\&=\frac{m}{2}\sum_{k,k'\in\mathcal{K}}\dot{\varphi}_k\,\dot{\varphi}_{k'}\,\delta_{k,k'}=\frac{m}{2}\sum_{k\in\mathcal{K}}(\dot{\varphi}_k)^2\end{aligned} \tag{6.2.33}$$

となる。ポテンシャルエネルギーについては，$\boldsymbol{\xi}^{(k)}$ が K の固有ベクトルであるという (6.2.10) を使って上と同様に計算すると，

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}\sum_{x,x'\in\mathcal{X}}q_x\,K_{x,x'}\,q_{x'}&=\frac{1}{2}\sum_{x,x'\in\mathcal{X}}\left(\sum_{k\in\mathcal{K}}\varphi_k\,\xi_x^{(k)}\right)K_{x,x'}\left(\sum_{k'\in\mathcal{K}}\varphi_{k'}\,\xi_{x'}^{(k')}\right)\\&=\frac{1}{2}\sum_{k,k'\in\mathcal{K}}\varphi_k\,\varphi_{k'}\sum_{x,x'\in\mathcal{X}}\xi_x^{(k)}\,K_{x,x'}\,\xi_{x'}^{(k')}\end{aligned}$$

18）最後の表式では，$\boldsymbol{q}$ を列ベクトル（縦ベクトル）とみなし，$\boldsymbol{q}^{\mathrm{t}}$ をその転置をとって得られる行ベクトル（横ベクトル）としている。一つ目の等式は単なる書き換えだが，意外と間違いやすい。(6.2.29) の和では隣り合う格子点の組が重複（ちょうふく）して二回数えられていることに注意しよう。

$$= \frac{1}{2} \sum_{k,k' \in \mathcal{K}} \varphi_k \, \varphi_{k'} \, \alpha^{(k')} \sum_{x \in \mathcal{X}} \xi_x^{(k)} \, \xi_x^{(k')}$$
$$= \frac{1}{2} \sum_{k,k' \in \mathcal{K}} \alpha^{(k')} \, \varphi_k \, \varphi_{k'} \, \delta_{k,k'} = \frac{1}{2} \sum_{k \in \mathcal{K}} \alpha^{(k)} \, (\varphi_k)^2 \tag{6.2.34}$$

となる。よって，新しい変数で書いたラグランジアンは，

$$L(\boldsymbol{\varphi}, \dot{\boldsymbol{\varphi}}) = \sum_{k \in \mathcal{K}} \left\{ \frac{m}{2} (\dot{\varphi}_k)^2 - \frac{1}{2} \alpha^{(k)} (\varphi_k)^2 \right\} \tag{6.2.35}$$

という形になる。もとの変数で書いたラグランジアン (6.2.30) では異なった q_x がからみ合っていたが，ここでは，和の各項は φ_k と $\dot{\varphi}_k$ のみに依存し，異なった k をもつ変数のあいだの「からみ合い」はいっさいない。このように，「からみ合い」のなくなった自然な座標 $\boldsymbol{\varphi}$ を**基準座標** (normal coordinate) という。ラグランジアン (6.2.35) からラグランジュの運動方程式

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial}{\partial \dot{\varphi}_k} L(\boldsymbol{\varphi}, \dot{\boldsymbol{\varphi}}) \right) = \frac{\partial}{\partial \varphi_k} L(\boldsymbol{\varphi}, \dot{\boldsymbol{\varphi}}) \tag{6.2.36}$$

をつくれば，もちろん，単振動の運動方程式 (6.2.15) が得られる。

ハミルトン形式の力学

ラグランジュ形式の力学ができ上がれば，ほぼ自動的にハミルトン[19]形式に移行できる。まずラグランジュ形式で，一般化座標 φ_k に対応する一般化運動量を求めると，

$$\psi_k = \frac{\partial L(\boldsymbol{\varphi}, \dot{\boldsymbol{\varphi}})}{\partial \dot{\varphi}_k} = m \, \dot{\varphi}_k = m \sum_{x \in \mathcal{X}} \xi_x^{(k)} \, \dot{q}_x = \sum_{x \in \mathcal{X}} \xi_x^{(k)} \, p_x \tag{6.2.37}$$

となる。もちろん $p_x = m \, \dot{q}_x$ はもとの座標での運動量。よってハミルトニアンは，

$$H(\boldsymbol{\varphi}, \boldsymbol{\psi}) := \sum_{k \in \mathcal{K}} \psi_k \, \dot{\varphi}_k - L(\boldsymbol{\varphi}, \dot{\boldsymbol{\varphi}}) = \sum_{k \in \mathcal{K}} \left\{ \frac{1}{2m} (\psi_k)^2 + \frac{\alpha^{(k)}}{2} (\varphi_k)^2 \right\}$$
$$= \sum_{k \in \mathcal{K}} \frac{1}{2m} \left\{ (\psi_k)^2 + m^2 \, (\omega(k))^2 (\varphi_k)^2 \right\} \tag{6.2.38}$$

となる。これは，たしかに，角振動数 $\omega(k)$ の調和振動子の集まりのハミルトニアンになっている。

19） Sir William Rowan Hamilton (1805–1865) アイルランドの数学者，物理学者。光学，力学，代数学などに業績を残した天才型の学者。ニュートン力学を再構成する彼の仕事（そこに，ハミルトニアンが登場する）は，後の量子力学の発展で重要な役割を果たした。四元数の発見が最大の業績とされる。

量子系の扱い

一次元格子系と調和振動子の対応関係を，量子力学にも拡張しよう。困難な作業のように思うかもしれないが，ハミルトン形式の力学ができあがっているので，話は自動的に進む。

まず，各々の原子の変位の座標 q_x を使って，量子系を記述する。各々の $x \in \mathcal{X}$ に対して，正準座標と正準運動量の演算子 $\hat{q}_x$, $\hat{p}_x$ を用意する。これらは，任意の $x, x' \in \mathcal{X}$ について，**正準交換関係** (canonical commutation relation)

$$[\hat{q}_x, \hat{q}_{x'}] = 0, \quad [\hat{p}_x, \hat{p}_{x'}] = 0, \quad [\hat{q}_x, \hat{p}_{x'}] = i\hbar\, \delta_{x,x'} \tag{6.2.39}$$

を満たす。系のハミルトニアンは，

$$\hat{H} = \sum_{x\in\mathcal{X}} \frac{(\hat{p}_x)^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{x,x'\in\mathcal{X}} K_{x,x'}\, \hat{q}_x\, \hat{q}_{x'} \tag{6.2.40}$$

である。

ここで，(6.2.31) および (6.2.37) にならって，波数 $k \in \mathcal{K}$ で指定される新しい座標と運動量の演算子を

$$\hat{\varphi}_k := \sum_{x\in\mathcal{X}} \xi_x^{(k)}\, \hat{q}_x, \qquad \hat{\psi}_k := \sum_{x\in\mathcal{X}} \xi_x^{(k)}\, \hat{p}_x \tag{6.2.41}$$

と定義する。すべての $\xi_x^{(k)}$ が実数なので，$\hat{\varphi}_k$ も $\hat{\psi}_k$ も自己共役な演算子である。これらの交換関係を調べると，任意の $k, k' \in \mathcal{K}$ について，

$$\begin{aligned}[\hat{\varphi}_k, \hat{\psi}_{k'}] &= \left[\Bigl(\sum_{x\in\mathcal{X}} \xi_x^{(k)}\, \hat{q}_x\Bigr), \Bigl(\sum_{x'\in\mathcal{X}} \xi_{x'}^{(k')}\, \hat{p}_{x'}\Bigr)\right] = \sum_{x,x'\in\mathcal{X}} \xi_x^{(k)}\, \xi_{x'}^{(k')}\, [\hat{q}_x, \hat{p}_{x'}] \\ &= i\hbar \sum_{x,x'\in\mathcal{X}} \xi_x^{(k)}\, \xi_{x'}^{(k')}\, \delta_{x,x'} = i\hbar \sum_{x\in\mathcal{X}} \xi_x^{(k)}\, \xi_x^{(k')} = i\hbar\, \delta_{k,k'}\end{aligned} \tag{6.2.42}$$

のように，正準交換関係が成り立つことがわかる。$[\hat{\varphi}_k, \hat{\varphi}_{k'}] = 0$, $[\hat{\psi}_k, \hat{\psi}_{k'}] = 0$ が成り立つことは明らかだろう。

ハミルトニアンの書き換えは (6.2.38) と同じであり（演算子の交換についての微妙な問題は生じない），

$$\hat{H} = \sum_{k\in\mathcal{K}} \frac{1}{2m} \left\{ (\hat{\psi}_k)^2 + m^2\, (\omega(k))^2\, (\hat{\varphi}_k)^2 \right\} \tag{6.2.43}$$

のように，量子力学的調和振動子のハミルトニアンの和が得られる。異なっ

た k をもつ演算子は，(6.2.42) のように互いに交換するので，(6.2.43) の和の各項は互いに交換する。これは，各々の k についてのハミルトニアンを別個に対角化できることを意味する[20]。

結局，量子力学的扱いにおいても，**一次元の格子振動の問題は，N 個の独立な調和振動子の集まりと等価である**。そして，各々の波数 $k \in \mathcal{K}$（(6.2.23) を参照）に対して，(6.2.27) で決まる角振動数 $\omega(k)$ の調和振動子が一つずつ対応する。

6-3　連成振動の一般論

6-2 節では，一次元の格子振動の力学の問題を扱った。これらの議論は，固有モードの具体的な計算を除けば，一般的な連成調和振動子の問題にそのまま拡張できる。今まで，抽象的な記号を使って議論を進めてきたのは，一般化が楽に（というより，ほぼ自明に）行なえるようにしたかったからであった。

ここでは，一般的な「からみ合った」調和振動子の運動をどうやって固有モードや基準座標によって記述するかの一般論をまとめる[21]。導出は省略するが，すべて一次元の場合と同じなので，読者にあいだを埋めていただきたい。

一般の安定点のまわりの微小運動

$\mathcal{X}$ を任意の有限集合とする。物理的には $\mathcal{X}$ の要素 x が一つの力学座標の「名前」になる。三次元の格子振動の場合には，一つの結晶格子に対して，三つの振動の方向があるので，$\mathcal{X}$ の要素三つが対応する。

この系を記述する力学座標を $\boldsymbol{Q} = (Q_x)_{x\in\mathcal{X}}$，系のポテンシャルエネルギーを $V_0(\boldsymbol{Q})$ とする。簡単のため，粒子の質量はすべて等しく m だとすると[22]，運動方程式は，

20）　多体系の量子論の知識（10-1 節を参照）のある読者は，ここで同種粒子を区別できない効果を取り入れなくてよいのかを疑問にもつかもしれない。まず，答えを書いてしまうと，（格子振動のモデルを考えているなら）その必要はない。格子振動の場合には，粒子たちが格子の形を組んでいることは前提としているので，格子のどの位置にいるかによって，粒子には自然に「名前」がついているとみることができるからだ。

21）　先を急ぐ読者は，この節をとばしてもかまわない。

22）　質量が x に依存する一般の場合は，$\tilde{Q}_x = \sqrt{m_x}\,Q_x$ という新しい変数ですべてを書き直せば，同じことができる。

$$m\,\frac{d^2}{dt^2}Q_x(t) = -\left.\frac{\partial V_0(\boldsymbol{Q})}{\partial Q_x}\right|_{\boldsymbol{Q}=\boldsymbol{Q}(t)} \qquad (x \in \mathcal{X}) \tag{6.3.1}$$

となる。今，すべての粒子がずっと静止し続けるような安定解が存在するとして，それを $\boldsymbol{Q}^* = (Q_x^*)_{x\in\mathcal{X}}$ と書こう。運動方程式 (6.3.1) から明らかに，すべての $x \in \mathcal{X}$ について

$$\left.\frac{\partial V_0(\boldsymbol{Q})}{\partial Q_x}\right|_{\boldsymbol{Q}=\boldsymbol{Q}^*} = 0 \tag{6.3.2}$$

である。そして，座標を

$$Q_x = Q_x^* + q_x \tag{6.3.3}$$

のように，安定点からのずれで表現する。$\boldsymbol{q} = (q_x)_{x\in\mathcal{X}}$ が，われわれがこれから扱っていく座標になる。

(6.3.3) をポテンシャル $V_0(\boldsymbol{Q})$ に代入し，すべての q_x についてテイラー展開すると，

$$\begin{aligned}V_0(\boldsymbol{Q}) &= V_0(\boldsymbol{Q}^*) + \sum_{x\in\mathcal{X}}\left(\left.\frac{\partial V_0(\boldsymbol{Q})}{\partial Q_x}\right|_{\boldsymbol{Q}=\boldsymbol{Q}^*}\right) q_x \\ &\qquad + \frac{1}{2}\sum_{x,x'\in\mathcal{X}}\left(\left.\frac{\partial^2 V_0(\boldsymbol{Q})}{\partial Q_x\,\partial Q_{x'}}\right|_{\boldsymbol{Q}=\boldsymbol{Q}^*}\right) q_x\,q_{x'} + O(q^3) \\ &= V_0(\boldsymbol{Q}^*) + \frac{1}{2}\sum_{x,x'\in\mathcal{X}}\left(\left.\frac{\partial^2 V_0(\boldsymbol{Q})}{\partial Q_x\,\partial Q_{x'}}\right|_{\boldsymbol{Q}=\boldsymbol{Q}^*}\right) q_x\,q_{x'} + O(q^3)\end{aligned} \tag{6.3.4}$$

となる。テイラー展開の一次の項は (6.3.2) によって消えた。第ゼロ次の $V_0(\boldsymbol{Q}^*)$ は単なる定数だから，ポテンシャルエネルギーのゼロ点を調整すれば 0 にできる。この項は忘れていい。また，ずれ q_x は十分に小さいということにして，$O(q^3)$ の項は無視することにしよう。そうすると，

$$K_{x,x'} = \left.\frac{\partial^2 V_0(\boldsymbol{Q})}{\partial Q_x\,\partial Q_{x'}}\right|_{\boldsymbol{Q}=\boldsymbol{Q}^*} \tag{6.3.5}$$

と定義すれば，われわれの考える系のポテンシャルエネルギーは，

$$V(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{2}\sum_{x,x'\in\mathcal{X}} K_{x,x'}\,q_x\,q_{x'} \tag{6.3.6}$$

という二次形式で書ける。ラグランジアンは，

$$L(\boldsymbol{q},\dot{\boldsymbol{q}}) = \sum_{x\in\mathcal{X}} \frac{m}{2}(\dot{q}_x)^2 - \frac{1}{2}\sum_{x,x'\in\mathcal{X}} K_{x,x'}\, q_x\, q_{x'} \tag{6.3.7}$$

であり，運動量を $p_x := m\,\dot{q}_x$ とすれば，ハミルトニアンは，

$$H(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p}) = \sum_{x\in\mathcal{X}} \frac{1}{2m}(p_x)^2 + \frac{1}{2}\sum_{x,x'\in\mathcal{X}} K_{x,x'}\, q_x\, q_{x'} \tag{6.3.8}$$

そして，これらに対応する「ずれ」の運動方程式は，

$$m\,\frac{d^2}{dt^2}q_x(t) = -\left.\frac{\partial V(\boldsymbol{q})}{\partial q_x}\right|_{\boldsymbol{q}=\boldsymbol{q}(t)} = -\sum_{x'\in\mathcal{X}} K_{x,x'}\, q_{x'}(t) \qquad (x\in\mathcal{X}) \tag{6.3.9}$$

となる[23)]。

固有モードへの分解

ポテンシャルの二階微分 (6.3.5) を $\mathsf{K} = (K_{x,x'})_{x,x'\in\mathcal{X}}$ のようにまとめて一つの行列とみなす。$K_{x,x'} = K_{x',x} \in \mathbb{R}$ だから，これは実対称行列である。実対称行列の固有値はすべて実数であり，次元と同じ数だけの互いに直交する固有ベクトルがある。K の固有値と固有ベクトルを，

$$\sum_{x'\in\mathcal{X}} K_{x,x'}\,\xi^{(k)}_{x'} = \alpha^{(k)}\,\xi^{(k)}_x \qquad (x\in\mathcal{X}) \tag{6.3.10}$$

あるいは $\boldsymbol{\xi}^{(k)} = (\xi^{(k)}_x)_{x\in\mathcal{X}}$ というベクトル記法を使って，

$$\mathsf{K}\,\boldsymbol{\xi}^{(k)} = \alpha^{(k)}\,\boldsymbol{\xi}^{(k)} \tag{6.3.11}$$

と書く。k は，固有値と固有ベクトルを指定する「名前」であり，それらをすべて集めた集合を $\mathcal{K}$ とする。固有ベクトルは，正規直交性と完全性

$$\sum_{x\in\mathcal{X}} \xi^{(k)}_x\,\xi^{(k')}_x = \delta_{k,k'}, \qquad \sum_{k\in\mathcal{K}} \xi^{(k)}_x\,\xi^{(k)}_{x'} = \delta_{x,x'} \tag{6.3.12}$$

を満たすようにとれる。またすべての固有値 $\alpha^{(k)}$ は正と仮定する[24)]。

ここで，一般化座標，一般化速度，そして一般化座標に共役な運動量を

$$\varphi_k := \sum_{x\in\mathcal{X}} \xi^{(k)}_x\, q_x, \quad \dot{\varphi}_k := \sum_{x\in\mathcal{X}} \xi^{(k)}_x\, \dot{q}_x, \quad \psi_k := \sum_{x\in\mathcal{X}} \xi^{(k)}_x\, p_x \tag{6.3.13}$$

23) (6.3.9) の微分の計算では，ダミー変数の扱いに注意がいる。

24) この仮定は，出発点となる配置が安定であることを意味する。もし固有値が負であれば，(6.3.17) に対応する運動方程式が $d^2\psi(t)/dt^2 = \gamma^2\,\psi(t)$ となり，その解は $\psi_0\,\exp[\pm\gamma\,t]$ という指数関数になる。これは出発点から急激に離れていくような運動を含んでいるので，もとの配置は不安定だったことになる。固有値が 0 のときは，少し微妙だ。無視してしまった $O(q^3)$ の部分の性質に応じて，出発点の配置は安定にも不安定にもなりうる。

のように定義すると，ラグランジアンは，

$$L(\boldsymbol{\varphi},\dot{\boldsymbol{\varphi}})=\sum_{k\in\mathcal{K}}\frac{m}{2}\left\{(\dot{\varphi}_k)^2-(\omega(k))^2\,(\varphi_k)^2\right\} \tag{6.3.14}$$

ハミルトニアンは，

$$H(\boldsymbol{\varphi},\boldsymbol{\psi})=\sum_{k\in\mathcal{K}}\frac{1}{2m}\left\{(\psi_k)^2+m^2(\omega(k))^2\,(\varphi_k)^2\right\} \tag{6.3.15}$$

となる。ここで，角振動数を

$$\omega(k):=\sqrt{\frac{\alpha^{(k)}}{m}} \tag{6.3.16}$$

とした。ラグランジュの運動方程式を使っても，ハミルトンの運動方程式を使っても，新しい座標（つまり，基準座標）についての運動方程式は，

$$\frac{d^2}{dt^2}\varphi_k(t)=-(\omega(k))^2\,\varphi_k(t) \tag{6.3.17}$$

となる。いうまでもなく，角振動数 $\omega(k)$ の調和振動子の運動方程式であり，固有振動を記述する。φ_k はこの系の基準座標である。

よって，この連成振動の問題は，独立な調和振動子の集まりに変換される。$\mathcal{K}$ の要素の各々に角振動数 $\omega(k)$ の調和振動子が対応する。

量子系の扱い

量子系の一般的な取り扱いも，同様にできる。話を長くしないため，微小変位を扱う記述から出発しよう。各々の $x\in\mathcal{X}$ について，$\hat{q}_x$ を（変位の）座標の演算子，$\hat{p}_x$ を共役な運動量の演算子とする。これらは，任意の $x,x'\in\mathcal{X}$ について，正準交換関係

$$[\hat{q}_x,\hat{q}_{x'}]=0,\quad [\hat{p}_x,\hat{p}_{x'}]=0,\quad [\hat{q}_x,\hat{p}_{x'}]=i\hbar\,\delta_{x,x'} \tag{6.3.18}$$

を満たす。また，系のハミルトニアンは，(6.3.8) をそのまま「量子化[25)]」して，

$$\hat{H}=\sum_{x\in\mathcal{X}}\frac{1}{2m}(\hat{p}_x)^2+\frac{1}{2}\sum_{x,x'\in\mathcal{X}}K_{x,x'}\,\hat{q}_x\,\hat{q}_{x'} \tag{6.3.19}$$

25） ある古典力学の系に，量子力学の系を対応させることを「量子化」という。しかし，「量子化」といってしまうと，古典系を量子系に対応させる定まった規則があるかのように錯覚させるので，これは悪い用語である。調和振動子のような線形の問題では，確かに「量子化」は（ほぼ）自動的にできるのだが，一般の非線形の問題では，対応する量子系を特定するのは決して自明ではない。そもそも，理論的に考えれば，一つの古典系に無数の量子系が対応しうるので，「量子化」が自動的に行えるはずはないのだ。逆に，量子系が与えられたとき，$\hbar\to 0$ という極限をとれば自動的に「古典化」ができる。

とする。

$k \in \mathcal{K}$ に対して，新しい座標演算子と運動量演算子を

$$\hat{\varphi}_k := \sum_{x\in\mathcal{X}} \xi_x^{(k)}\, \hat{q}_x, \qquad \hat{\psi}_k := \sum_{x\in\mathcal{X}} \xi_x^{(k)}\, \hat{p}_x \tag{6.3.20}$$

により定義する。これらも，任意の $k, k' \in \mathcal{K}$ について，正準交換関係

$$[\hat{\varphi}_k, \hat{\varphi}_{k'}] = 0, \quad [\hat{\psi}_k, \hat{\psi}_{k'}] = 0, \quad [\hat{\varphi}_k, \hat{\psi}_{k'}] = i\hbar\,\delta_{k,k'} \tag{6.3.21}$$

を満たす。これらの演算子でハミルトニアンを書き直すと，

$$\hat{H} = \sum_{k\in\mathcal{K}} \frac{1}{2m}\left\{(\hat{\psi}_k)^2 + m^2\,(\omega(k))^2\,(\hat{\varphi}_k)^2\right\} \tag{6.3.22}$$

となる。これは，独立な調和振動子の集まりを表している。

このように，一般の場合にも「量子化」は実にスムーズに進んだ。量子論の問題を解いているといっても，苦労したのは古典論で運動を固有モードに分解するところだけで，量子論は単に変数にハットをつけるだけで終わってしまった。これほど「量子化」が簡単なのは，ここで扱っているのが，（運動方程式 (6.3.9) が力学変数の一次式になっている）線形な問題だからである。本書で議論する余地はないが，非線形の問題では，このような簡単な一般論は存在しない。そもそも，非線形の系では，一般に，系全体の運動を異なったモードに分解することができない。（古典論でも量子論でも）力学の性質が豊かになるうえに，古典と量子の対応も非自明になる。

6-4　三次元の結晶の統計力学

ようやく本章の目標である三次元の結晶の平衡状態を議論する用意がととのった。6-4-1 節で，三次元の格子振動の簡単なモデルを導入し，その固有振動を調べる。その結果をもとに，6-4-2 節で結晶の比熱のふるまいを議論する。特に，量子効果のために低温での比熱が T^3 に比例することを見る。

6-4-1　簡単な格子振動のモデルの固有モード

モデルと主要な結果

三次元の結晶で，原子が安定点から微小にずれた際の運動を記述するモ

デルをたてよう。6-3 節の一般論は，どんな結晶のモデルにも（原理的には）適用できるわけだが，ここでは，三次元的なつながりを配慮した範囲で考えうるもっとも簡単なモデルをとる。それでも三次元の結晶の本質は理解できるのだ。これから述べる単純なモデルを叩き台にして，より複雑で現実に即したモデルをたてることもできる。

もっとも扱いが簡単な単純立方格子を考える。安定点での原子の位置 $\boldsymbol{r}$ は，三つの自然数 $n_1, n_2, n_3 = 1, 2, \ldots, L$ を使って，

$$\boldsymbol{r} = (a\, n_1, a\, n_2, a\, n_3) \tag{6.4.1}$$

と書けるとしよう。これらの位置の集合を，

$$\Lambda := \left\{ (a\, n_1, a\, n_2, a\, n_3) \,\middle|\, n_1, n_2, n_3 = 1, 2, \ldots, L \right\} \tag{6.4.2}$$

と書いておく。もちろん a は格子間隔で，結晶中の原子の総数は $N = L^3$ である。各々の原子の質量は m で，安定な位置から三次元の三つの方向に（微小に）変位できる。三つの直交する方向を $\nu = 1, 2, 3$ と表すことにして，安定なとき $\boldsymbol{r}$ にいる原子の ν-方向の変位を表す力学変数を $q_{\boldsymbol{r}}^{(\nu)}$ と書く。

原子たちの安定点からのずれのポテンシャルエネルギーとして，(6.2.28) にならって，考えうるもっとも簡単な形である

$$V(\boldsymbol{q}) := \frac{\kappa}{2} \sum_{\boldsymbol{r} \in \Lambda'} \sum_{\nu=1}^{3} \sum_{\nu'=1}^{3} \left(q_{\boldsymbol{r}}^{(\nu)} - q_{\boldsymbol{r}+a\boldsymbol{e}(\nu')}^{(\nu)} \right)^2 \tag{6.4.3}$$

を仮定する。ここで，$\boldsymbol{e}(1), \boldsymbol{e}(2), \boldsymbol{e}(3)$ は三つの方向の単位ベクトルであり，$\boldsymbol{r}$ の和の範囲

$$\Lambda' = \left\{ (a\, n_1, a\, n_2, a\, n_3) \,\middle|\, n_1, n_2, n_3 = 0, 1, 2, \ldots, L \right\} \tag{6.4.4}$$

は本来の $\boldsymbol{r}$ の範囲である Λ よりも少しだけ広くとった。ここでも，Λ の外の $\boldsymbol{r}$ については $q_{\boldsymbol{r}}^{(\nu)} = 0$ とおいて，結晶のまわりが固定されているという条件を取り入れる[26)]。このポテンシャルは，一次元の (6.2.28) をそのまま三方向に増やしたようなものだから，立方格子のすべての格子点をバネ定数 κ，自然長 a のバネで連結した状況を表していると思いたくなる。しかし，少し計算してみればわかるが，実際にはそのような状況に対応するポテンシャルは (6.4.3) とは全く異なっている（問題 6.4 を見よ）。(6.4.3) は，三次元らしさをもった，もっとも単純なポテンシャルだと思うのが正

26) これは，それほど現実的な境界条件とは言えないが。

しい[27]。

さて，この系を一次元の場合と同じように固有モードに分解すると，以下のことが言える。**ポテンシャル (6.4.3) をもつ三次元の格子振動のモデルは，$3N = 3L^3$ 個の調和振動子の集まりと完全に等価である。(6.4.11) の波数ベクトル $\boldsymbol{k}$ の各々に，角振動数**

$$\omega(\boldsymbol{k}) = 2\sqrt{\frac{\kappa}{m}}\sqrt{\sum_{\nu=1}^{3}\left(\sin\frac{ak_\nu}{2}\right)^2} \tag{6.4.5}$$

をもつ調和振動子が三つずつ対応する[28]。**この対応関係は，古典論でも量子論でも成り立つ。**(6.4.5) は，このモデルにおける格子振動の分散関係[29]（あるいはフォノンの分散関係[30]）である。

先を急ぐ読者は，このあとの導出をとばして次の節に進んでもいいだろう。

固有モードの導出

三次元格子のポテンシャル (6.4.3) も，(6.2.29) のように，行列を使って

$$V(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{2}\sum_{\nu=1}^{3}\sum_{\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}'\in\Lambda} K_{\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}'}\, q_{\boldsymbol{r}}^{(\nu)}\, q_{\boldsymbol{r}'}^{(\nu)} \tag{6.4.6}$$

と書くことができる。ν も行列の足にとりこむこともできるのだが，ν の異なる自由度どうしは相互作用しないので，この書き方にした。行列 $\mathsf{K} := (K_{\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}'})_{\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}'\in\Lambda}$ は，(6.2.6) の三次元版で，

$$K_{\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}'} = \begin{cases} 6\kappa, & \boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}' \\ -\kappa, & |\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'| = a \\ 0, & \text{それら以外} \end{cases} \tag{6.4.7}$$

である。

行列 K の固有ベクトルを $\boldsymbol{\xi} := (\xi_{\boldsymbol{r}})_{\boldsymbol{r}\in\Lambda}$，対応する固有値を α とすると，

$$\sum_{\boldsymbol{r}'\in\Lambda} K_{\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}'}\,\xi_{\boldsymbol{r}'} = \alpha\,\xi_{\boldsymbol{r}} \tag{6.4.8}$$

27）三次元結晶の格子振動の問題をまじめに考えると，このモデルは簡単すぎて，ちょっとインチキなのだ。知識のある人のために言っておくと，縦波と横波の区別がなく，フォノンの分散関係が一種類しか出てこないのは，物理的ではない。問題 6.2 を見よ。

28）三つずつなのは，三つの方向の振動があるため。

29）205 ページの脚注 9）を見よ。

30）実際には，フォノンという概念は格子振動を量子力学的に扱ったときに登場するものなので（10 章参照），こう言ってしまうのはやや不正確だ。

が成り立つ。ここで，$\boldsymbol{r}=(x,y,z)$ と成分表示し，固有ベクトルが，$\xi_{\boldsymbol{r}}=\eta_x\,\zeta_y\,\tau_z$ のように，各々の成分のみに依存する量の積で書けると仮定しよう。すると，(6.4.8) の左辺は，

$$\sum_{(x',y',z')\in\Lambda} K_{(x,y,z),(x',y',z')}\,\eta_{x'}\,\zeta_{y'}\,\tau_{z'}=\kappa\left\{2\eta_x-\eta_{x-a}-\eta_{x+a}\right\}\zeta_y\,\tau_z$$
$$+\kappa\left\{2\zeta_y-\zeta_{y-a}-\zeta_{y+a}\right\}\eta_x\,\tau_z+\kappa\left\{2\tau_z-\tau_{z-a}-\tau_{z+a}\right\}\eta_x\,\zeta_y \tag{6.4.9}$$

となる（対角成分の 6 を三つに分けた）。これを，一次元のモデルの行列の作用 (6.2.20) と見比べれば，結局，各々の成分が一次元モデルと同じようにふるまっていることがわかる。そこで，一次元モデルの固有ベクトル (6.2.21) をそのまま使って，

$$\xi^{\boldsymbol{k}}_{(x,y,z)}=\xi^{(k_\mathrm{x})}_x\,\xi^{(k_\mathrm{y})}_y\,\xi^{(k_\mathrm{z})}_z=\left(\frac{2}{L+1}\right)^{3/2}\sin(k_\mathrm{x}x)\,\sin(k_\mathrm{y}y)\,\sin(k_\mathrm{z}z) \tag{6.4.10}$$

と置いてみよう。ここで，各々の $k_\mathrm{x},k_\mathrm{y},k_\mathrm{z}$ は (6.2.22) の形にとる。よって，これらを合わせた**波数ベクトル** $\boldsymbol{k}=(k_\mathrm{x},k_\mathrm{y},k_\mathrm{z})$ は，

$$\mathcal{K}:=\left\{\left(\frac{\pi}{(L+1)\,a}m_\mathrm{x},\frac{\pi}{(L+1)\,a}m_\mathrm{y},\frac{\pi}{(L+1)\,a}m_\mathrm{z}\right)\,\middle|\; m_\mathrm{x},m_\mathrm{y},m_\mathrm{z}=1,2,\ldots,L\right\} \tag{6.4.11}$$

という集合の要素である。

行列の作用 (6.4.9) と一次元モデルの固有方程式 (6.2.10) を使えば，(6.4.10) の形のベクトルについて，

$$\sum_{\boldsymbol{r}'\in\Lambda}K_{\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}'}\xi^{(\boldsymbol{k})}_{\boldsymbol{r}}=(\alpha^{(k_\mathrm{x})}+\alpha^{(k_\mathrm{y})}+\alpha^{(k_\mathrm{z})})\,\xi^{(k_\mathrm{x})}_x\,\xi^{(k_\mathrm{y})}_y\,\xi^{(k_\mathrm{z})}_z \tag{6.4.12}$$

となる。よって，(6.4.10) の $\boldsymbol{\xi}^{(\boldsymbol{k})}$ は K の固有ベクトルであり，対応する固有値は

$$\alpha^{(\boldsymbol{k})}:=\alpha^{(k_\mathrm{x})}+\alpha^{(k_\mathrm{y})}+\alpha^{(k_\mathrm{z})}$$
$$=4\kappa\left\{\left(\sin\frac{a\,k_\mathrm{x}}{2}\right)^2+\left(\sin\frac{a\,k_\mathrm{y}}{2}\right)^2+\left(\sin\frac{a\,k_\mathrm{z}}{2}\right)^2\right\} \tag{6.4.13}$$

であることがわかる。対応する調和振動子の角振動数 $\sqrt{\alpha^{(\boldsymbol{k})}/m}$ は，上の (6.4.5) のようになる。この方法で L^3 個の互いに独立な固有ベクトルが得

られたので，行列の固有ベクトルが完全に求められた。6-3 節の一般論から系が独立な調和振動子であることが結論される。

6-4-2　結晶の比熱

上で考えた三次元の（量子力学的な）結晶格子——つまり，ポテンシャル (6.4.3) で記述される力を受ける質量 m の粒子の集団——が逆温度 $\beta=(kT)^{-1}$ の平衡状態にあるとする。このときの全系のエネルギーの期待値を求めよう。

比熱の一般的な表式

系が調和振動子の集まりであることがわかったので，とりたてて計算することはない。(5.5.10) のように，個々の調和振動子のエネルギーの期待値を単純に足し上げて，

$$\langle \hat{H} \rangle_\beta^{\mathrm{can}} = 3 \sum_{\boldsymbol{k}\in\mathcal{K}} \left\{ \frac{\hbar\,\omega(\boldsymbol{k})}{2} + \frac{\hbar\,\omega(\boldsymbol{k})}{e^{\beta\hbar\,\omega(\boldsymbol{k})}-1} \right\} \tag{6.4.14}$$

とすれば，結晶全体のエネルギーの期待値が得られる。

(6.4.5) より角振動数の最大値は

$$\omega_{\max} = 2\sqrt{\frac{3\kappa}{m}} \tag{6.4.15}$$

である。よって，$\beta\hbar\,\omega_{\max} \ll 1$ あるいは $kT \gg \hbar\,\omega_{\max}$ という高温の条件が成り立つときには，(6.4.14) は

$$\langle \hat{H} \rangle_\beta^{\mathrm{can}} \simeq 3NkT = 3nRT \tag{6.4.16}$$

と近似できる。これは，この章の最初に議論したデュロン・プティの法則 (6.1.2), (6.1.3) そのものである。結晶中の原子が，（アインシュタインモデルでの扱いのように）バラバラに振動するとしても，からみ合って振動するとしても，十分に高温では同じデュロン・プティの法則が見られるのだ。古典的なエネルギー等分配則（5-6-2 節）の一つの現れである。

他の温度領域でのエネルギーと比熱のふるまいを調べるため，(6.4.14) を解析しやすい形に書き直そう。エネルギーの期待値 (6.4.14) のうち，ゼロ点エネルギーの和

$$E_0 := 3 \sum_{\boldsymbol{k}\in\mathcal{K}} \frac{\hbar\,\omega(\boldsymbol{k})}{2} \tag{6.4.17}$$

は，温度依存性のない定数である。ここで，L が十分に大きければ，(6.4.11)

で決まる波数ベクトルの（各成分の）間隔 $\pi/\{(L+1)a\}$ が小さくなることを利用して，

$$\begin{aligned}\langle\hat{H}\rangle_\beta^{\mathrm{can}} &= E_0 + 3\sum_{\boldsymbol{k}\in\mathcal{K}} \frac{\hbar\,\omega(\boldsymbol{k})}{e^{\beta\hbar\,\omega(\boldsymbol{k})}-1} \\ &= E_0 + 3\left(\frac{(L+1)\,a}{\pi}\right)^3 \sum_{\boldsymbol{k}\in\mathcal{K}} \left(\frac{\pi}{(L+1)\,a}\right)^3 \frac{\hbar\,\omega(\boldsymbol{k})}{e^{\beta\hbar\,\omega(\boldsymbol{k})}-1} \\ &\to E_0 + 3\left(\frac{(L+1)\,a}{\pi}\right)^3 \int_0^{\pi/a} dk_{\mathrm{x}} \int_0^{\pi/a} dk_{\mathrm{y}} \int_0^{\pi/a} dk_{\mathrm{z}}\, \frac{\hbar\,\omega(\boldsymbol{k})}{e^{\beta\hbar\,\omega(\boldsymbol{k})}-1}\end{aligned} \tag{6.4.18}$$

のように和を積分に書き直す。ただし，→ は L が大きいときに積分に移行することを表す。結晶全体の体積を $V := \{(L+1)\,a\}^3$，1 モルあたりの体積を $V_0 := V/n = VN_{\mathrm{A}}/N$，1 モルあたりのゼロ点エネルギーを $\epsilon_0 := E_0/n = E_0N_{\mathrm{A}}/N$ と書く。(6.4.18) より，1 モルあたりのエネルギーは，

$$\begin{aligned}\frac{\langle\hat{H}\rangle_\beta^{\mathrm{can}}}{n} &= \epsilon_0 + \frac{3V_0}{\pi^3}\int_{\boldsymbol{k}\in[0,\pi/a]^3} d^3\boldsymbol{k}\, \frac{\hbar\,\omega(\boldsymbol{k})}{e^{\beta\hbar\,\omega(\boldsymbol{k})}-1} \\ &= \epsilon_0 + \frac{3V_0}{(2\pi)^3}\int_{\boldsymbol{k}\in[-\pi/a,\pi/a]^3} d^3\boldsymbol{k}\, \frac{\hbar\,\omega(\boldsymbol{k})}{e^{\beta\hbar\,\omega(\boldsymbol{k})}-1}\end{aligned} \tag{6.4.19}$$

となることがわかる。なお，(6.4.19) の第二式の積分範囲は，単に (6.4.18) を省略して書いたもの[31)]。第三式に移る際には，対称性を利用して積分範囲を広げ，そのかわり全体を 8 で割った。(6.4.19) からモル比熱を求めると，

$$\begin{aligned}c(T) &:= \frac{d}{dT}\left(\frac{\langle\hat{H}\rangle_\beta^{\mathrm{can}}}{n}\right) \\ &= \frac{3V_0}{(2\pi)^3}\int_{\boldsymbol{k}\in[-\pi/a,\pi/a]^3} d^3\boldsymbol{k}\, \frac{(\hbar\,\omega(\boldsymbol{k}))^2}{k_{\mathrm{B}}T^2}\left\{2\sinh\frac{\hbar\omega(\boldsymbol{k})}{2k_{\mathrm{B}}T}\right\}^{-2}\end{aligned} \tag{6.4.20}$$

となる。波数とまぎらわしいので，ボルツマン定数を k_{B} と書いた。

(6.4.19) と (6.4.20) に登場する三重積分を，一般の T において正確に計算することはできない。$kT \gg \hbar\omega_{\max}$ が成り立つ高温で $c(T) \simeq 3R$ となることは既に知っているから，次に低温での比熱のふるまいを調べる。

31） 一般に $[a,b]$ は $a \le x \le b$ を満たす実数 x からなる区間を意味する。$[a,b]^3$ は $a \le x \le b$, $a \le y \le b$, $a \le z \le b$ を満たす実数の組 (x,y,z) からなる立方体である。

低温での比熱

低温領域での結晶の比熱が，量子効果と三次元的な格子振動の個性を反映した普遍的なふるまいを示すことを見よう。以下の導出は，本質的には，デバイ[32)]の 1912 年の理論を現代風に言いかえたものである。

温度が十分に低く $\beta\hbar\omega_{\max} \gg 1$ が成り立つとしよう。このときには，$a\,|\boldsymbol{k}|$ が極端に小さくないかぎりは，$\beta\hbar\omega(\boldsymbol{k}) \gg 1$ となる。よって (6.4.19) の被積分関数の分母にある $e^{\beta\hbar\,\omega(\boldsymbol{k})}$ はきわめて大きくなり，この領域からの積分への寄与はほとんどない。言いかえれば，$a\,|\boldsymbol{k}|$ がきわめて小さいところだけが，積分に効く。そこで，角振動数の表式 (6.4.5) で，$a\,k_{\mathrm{x}}, a\,k_{\mathrm{y}}, a\,k_{\mathrm{z}}$ が小さいとして展開し，

$$\begin{aligned}\omega(\boldsymbol{k}) &\simeq 2\sqrt{\frac{\kappa}{m}}\sqrt{\left(\frac{a\,k_{\mathrm{x}}}{2}\right)^2+\left(\frac{a\,k_{\mathrm{y}}}{2}\right)^2+\left(\frac{a\,k_{\mathrm{z}}}{2}\right)^2}\\ &= \sqrt{\frac{\kappa}{m}}\,a\,\sqrt{{k_{\mathrm{x}}}^2+{k_{\mathrm{y}}}^2+{k_{\mathrm{z}}}^2}\\ &= \sqrt{\frac{\kappa}{m}}\,a\,|\boldsymbol{k}| = v_0\,|\boldsymbol{k}| \qquad (6.4.21)\end{aligned}$$

としてよい。ここで，結晶中の音速を

$$v_0 := \sqrt{\frac{\kappa}{m}}\,a \qquad (6.4.22)$$

と定義した[33)]。

ここで，$a\,|\boldsymbol{k}|$ が大きいところは積分に寄与しないので，$\boldsymbol{k}$ の積分範囲を全空間に広げてしまっても積分結果はほとんど変わらない。その結果，エネルギーの期待値 (6.4.19) は

$$\frac{\langle \hat{H}\rangle_\beta^{\mathrm{can}}}{n} \simeq \epsilon_0 + \frac{3V_0}{(2\pi)^3}\int d^3\boldsymbol{k}\,\frac{\hbar\,v_0\,|\boldsymbol{k}|}{e^{\beta\,\hbar\,v_0\,|\boldsymbol{k}|}-1} \qquad (6.4.23)$$

という簡単な形に近似できる。ここで被積分関数が回転対称であることを利用して，極座標に移り，角度方向を積分してしまうと，

$$\frac{\langle \hat{H}\rangle_\beta^{\mathrm{can}}}{n} \simeq \epsilon_0 + \frac{3V_0}{(2\pi)^3}\int_0^\infty 4\pi k^2\,dk\,\frac{\hbar\,v_0\,k}{e^{\beta\,\hbar\,v_0\,k}-1}$$

32）Peter Joseph William Debye (1884–1966) オランダの物理学者，化学者。後にアメリカに渡った。固体の比熱の理論の他にも，X 線回折や X 線散乱の理論なども手がけた。強電解質溶液や有極性分子など化学の業績もある。1936 年にノーベル化学賞。

33）実際に，進行波の解をつくれば，v_0 が波の伝搬速度になる。

$$
\begin{aligned}
&= \epsilon_0 + \frac{3V_0}{2\pi^2\,\hbar^3\,(v_0)^3}\,\frac{1}{\beta^4}\int_0^\infty dx\,\frac{x^3}{e^x-1} \\
&= \epsilon_0 + \frac{\pi^2 V_0}{10\,\hbar^3\,(v_0)^3}\,(k_\mathrm{B}T)^4 \qquad (6.4.24)
\end{aligned}
$$

のように積分をあからさまに計算できる。ここで，新たに $x=\beta\,\hbar v_0\,k$ を積分変数とし，定積分についての結果

$$
\int_0^\infty dx\,\frac{x^3}{e^x-1} = \frac{\pi^4}{15} \qquad (6.4.25)
$$

を用いた。よって，十分に低温では，結晶のモル比熱は，

$$
c(T) := \frac{d}{dT}\left(\frac{\langle\hat{H}\rangle_\beta^{\mathrm{can}}}{n}\right) \simeq \frac{2\pi^2\,{k_\mathrm{B}}^4\,V_0}{5\,\hbar^3\,(v_0)^3}\,T^3 \qquad (6.4.26)
$$

となる。**低温での比熱は，絶対温度の三乗に比例する**ことが導かれた。比例定数はモデル（あるいは，物質の性質）に依存する量だが，$c(T)\propto T^3$ というふるまいは，モデルの詳細によらず普遍的に見られる。このふるまいは，現実の数多くの結晶についての実験で確かめられている。

T^3 則が成立する理由

低温での比熱が絶対温度の三乗に比例するという普遍的な法則がなぜ成り立つのか，単に計算をみるだけでなく，物理的な機構を考えてみよう。

$k_\mathrm{B}T \ll \hbar\omega_{\max}$ を満たす温度 T をとる。十分に低い温度である。とはいっても，これはすべての調和振動子にとって「十分に低温」ということではない。5-5 節で見たように，ある温度が調和振動子にとって「低温」か「高温」かは，その振動子の振動数に依存するのだ。今の場合，$k_\mathrm{B}T \lesssim \hbar\omega(\boldsymbol{k})$ を満たすような振動子にとっては，温度 T は確かに低温だが，$k_\mathrm{B}T \gtrsim \hbar\omega(\boldsymbol{k})$ を満たすような振動子にとっては，温度 T は高温ということになる。そして，低温にいると感じた振動子は，量子効果のために「凍って」しまい，もはや比熱には寄与しなくなる。高温にいると感じている振動子たちだけが「生きていて」大ざっぱには（古典論と同様に）熱容量に k_B だけの寄与をすることになる。

このような思想で，結晶の比熱を大ざっぱに見積もってみよう。「生きている」つまり，$k_\mathrm{B}T \gtrsim \hbar\omega(\boldsymbol{k})$ を満たす振動子がいくつあるかが鍵になる。ここでも $\omega(\boldsymbol{k})\simeq v_0|\boldsymbol{k}|$ という漸近形を使うと，生きている振動子は，$|\boldsymbol{k}|\lesssim k_\mathrm{B}T/(v_0\hbar)$ を満たす。$\boldsymbol{k}$ の各成分が (6.4.11) のように $\pi\{(L+1)\,a\}^{-1}$

の間隔で並んでいるから，3-2-1 節で行なったように，条件を満たす $\boldsymbol{k}$ の総数 $N_{\rm alive}(T)$ は，球（の八分の一）の体積を使って，

$$N_{\rm alive}(T) \sim \frac{1}{8} \times \frac{4\pi}{3} \left(\frac{k_{\rm B}T}{v_0\hbar}\right)^3 \left(\frac{a\,(L+1)}{\pi}\right)^3 = \frac{V_0(k_{\rm B}T)^3}{6\pi^2\,(v_0\hbar)^3} \quad (6.4.27)$$

と（近似的に）評価できる。これら，「生きている」振動子の各々がちょうど $k_{\rm B}$ だけの熱容量をもつとすると，温度 T での 1 モルあたりの比熱を，大ざっぱに，

$$c(T) \sim \frac{3\,N_{\rm alive}(T)\,k_{\rm B}}{n} \sim \frac{{k_{\rm B}}^4 V_0}{2\pi^2\hbar^3(v_0)^3}T^3 \quad (6.4.28)$$

と評価できる（各々の $\boldsymbol{k}$ に三つの振動子が対応するので三倍した）。もちろん，正確な (6.4.26) と完全には一致しないが，各パラメターへの依存性は完璧に再現されている。評価がきわめてラフなことを思えば，驚くほどよい結果といえる。

こうして，低温で比熱が T^3 に比例するのは，「生きている」振動子の個数 $N_{\rm alive}(T)$ が T^3 に比例するからだという描像が得られた。小さな振動数をもつ調和振動子がいくつくらいあるかが，低温での比熱のふるまいを決定するのである（問題 6.1 を参照）。温度が下がっていくと，ますます多くの振動子が「凍って」しまい，比熱に寄与する振動子は減っていく。そのために，比熱は温度依存性をもち，絶対零度ではゼロに向かう。かつてボルツマンが「低温では原子がくっついて振動しなくなる」と仮定して説明しようとした現象は，このように，量子力学と統計力学の基本的な性質だけを使って自然に理解できるのである。

中間の温度での比熱

高温, 低温それぞれでの比熱の普遍的なふるまい $c(T) \simeq 3R$ と $c(T) \propto T^3$ がわかったが，これらの間の中間の温度で比熱はどうふるまうだろうか？われわれは既に，三重積分を使った比熱の表式 (6.4.20) を書き下している。この積分を正確に計算することはできないが，比熱の具体的な値を知りたければ，パラメターに数値を代入したうえで，コンピューターで積分を数値的に評価すればよい。今日では，この程度の数値積分はパソコンでできてしまうので，実用的にはこれで十分であろう。

しかし，このような比熱の「理論」に意味はないことを注意しておきたい。高温と低温での極限的なふるまいが，格子振動の本質を反映した普遍

的なものだったのに対し，中間温度での比熱のふるまいは，モデルや物質の詳細に細かく依存してしまうのである。表式 (6.4.20) で計算できるのは，あくまで，われわれが採用した理想化した（理想化しすぎた）格子振動のモデルについての正確な結果である。それが，複雑な結晶構造や結合ポテンシャルをもった現実の結晶での比熱と（中間の温度でまで）一致すると期待する理由は全くない。

もし，現実の結晶の比熱の中間温度領域での挙動を詳しく再現したいというのなら，その結晶を忠実に模した格子振動のモデルをたて，分散関係 $\omega(\boldsymbol{k})$ を正確に求め，それをもとに (6.4.20) に相当する表式を数値的に評価する必要があるだろう。しかし，そのように系の詳細な条件を詰め込み，数値計算の助けを借りて比熱のグラフを描くような計算は，ほとんど理論物理とは呼べない。そもそも，現実の系のふるまいを詳しく知りたいなら，現実の系で実験してみればよいのだ[34)]。1-1-3 節でも述べたように，**統計力学（あるいは，理論物理学）の真の目標は，（多くの場合，実験から抽出された）普遍的な「物理」を最小限の物理的な性質だけに基づいて理解することである。**デュロン・プティの法則や，比熱の T^3 則は普遍的な物理の代表例だ。これらのふるまいの本質を理解することによって，人類は（少しだけかもしれないが）賢くなる。結晶構造をもとに比熱を正確に計算してくれるコンピューターのプログラムがあれば便利かもしれないが，それを得たことで人類が賢くなるわけではないのだ。

よって，結晶の比熱については，高温と低温での極限的なふるまいこそが本質であって，中間温度でのふるまいはさほど面白いものではない。それでも，二つの領域を補間するような簡単な表式を作っておけば，実用的に便利だという考えがある[35)]。われわれのモデルでの比熱の正確な表式 (6.4.20) は，そういった補間式の一つだが，単なる補間式と思えば，三重積分などが入っているのは仰々(ぎょうぎょう)しくて不便である。

歴史的によく用いられてきたのは，デバイ[36)]による補間式である。比熱の表式 (6.4.20) から出発し，まず分散関係 $\omega(\boldsymbol{k})$ を（近似形 (6.4.21) の適

34） もちろん，現実の実験が困難な場合に大規模な数値シミュレーションによって予想を立てることは，たとえば物質設計の現場などで有用だろう。

35） 閉じた数式で表されることをよしとする，誤った数式信仰がはびこっているのも事実であり，注意が必要だ。現象の本質を理解することと，一見わかりやすい式が書けることを混同してはいけない。

36） 225 ページの脚注 32）を見よ。

用範囲を延長して）すべての $\boldsymbol{k}$ について $\omega(\boldsymbol{k}) = v_0 |\boldsymbol{k}|$ としてしまう。また，積分の範囲も立方体状の領域ではなく，$\boldsymbol{k}$-空間での半径 $k_{\max}$ の球状の領域に置きかえてしまう。こうして，**デバイの比熱の式**

$$c_{\mathrm{D}}(T) = \frac{3V_0}{(2\pi)^3} \int_0^{k_{\max}} dk\, 4\pi k^2\, \frac{(\hbar v_0 k)^2}{k_{\mathrm{B}} T^2} \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar v_0 k}{2 k_{\mathrm{B}} T} \right\}^{-2} \tag{6.4.29}$$

が得られる。ただし，$|\boldsymbol{k}|$ の上限 $k_{\max}$ は，積分する領域の体積が変わらないという条件

$$\int_{\boldsymbol{k} \in [-\pi/a, \pi/a]^3} d^3\boldsymbol{k} = \int_0^{k_{\max}} dk\, 4\pi k^2 \tag{6.4.30}$$

から，$k_{\max} = (6\pi^2)^{1/3}/a$ と決める。実は，このように $k_{\max}$ を決めておくと，$k_{\mathrm{B}}T \gg \hbar\omega_{\max}$ の高温領域で，$c_{\mathrm{D}}(T) \simeq 3R$ となってデュロン・プティの法則が再現される[37)]。もちろん，低温ではデバイの比熱は (6.4.26) と完全に一致する（図 6.4）。

デバイの比熱の式 (6.4.29) は，一変数の積分しか含まないために（コンピューターが貧弱だった時代にも）扱いやすく，比熱のデータの整理にも必ず用いられている。ただし，あまりに普及してしまったために，これが単なる補間式であることが忘れられがちなのは困ったことだ。

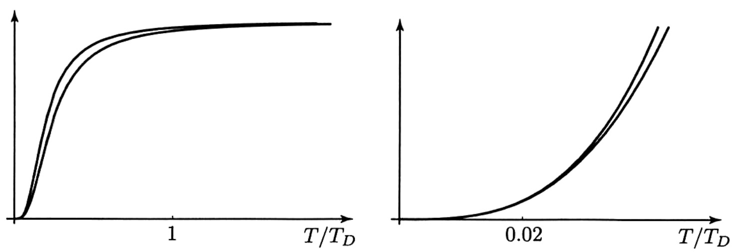


図 6.4 われわれのモデルでの正確な比熱である (6.4.20) の $c(T)$（上側）と，対応するデバイの比熱 (6.4.29) $c_{\mathrm{D}}(T)$（下側）を並べて描いた。どちらも T^3 に比例して立ち上がり，$T \gg T_{\mathrm{D}}$ でデュロン・プティの値 $3R$ に収束する。右側の図のように，温度が低いとき，$c(T)$ と $c_{\mathrm{D}}(T)$ は完璧に一致する。中間の温度では，両者はほどほどに一致している。比熱の高温と低温でのふるまいは普遍的だが，中間の温度でのふるまいは系の詳細に依存するのだ。

37） そうなるように，(6.4.30) を仮定したといえる。

最後に，デバイの比熱の式 (6.4.29) を便利な形に書き換えておこう。(6.4.29) において，$x = \hbar v_0 k/(k_B T)$ を積分変数にする。ここで，

$$T_D := \frac{\hbar v_0 k_{\max}}{k_B} = \frac{\hbar v_0 (6\pi^2)^{1/3}}{k_B a} \tag{6.4.31}$$

によって**デバイ温度** (Debye temperature) を定義すると，x での積分の上限は $x_{\max} = T_D/T$ と書ける。これを使えば，（1 モルあたりの）デバイの比熱 (6.4.29) を

$$\begin{aligned} c_D(T) &= 9R\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} dx\, x^4 \left(2\sinh\frac{x}{2}\right)^{-2} \\ &\simeq \begin{cases} \dfrac{12\pi^4 R}{5}\left(\dfrac{T}{T_D}\right)^3, & T \ll T_D \\ 3R, & T \gg T_D \end{cases} \end{aligned} \tag{6.4.32}$$

と書くことができる。図 6.4 からもわかるように，デバイ温度 T_D は，高温側でのデュロン・プティの法則が破れ，量子効果による比熱の現象が際(きわ)だち始める境目の温度とみることができる。現実の結晶についても，デバイ温度を評価することで[38]，比熱のふるまいを（大ざっぱにだが）単一のパラメター T_D で特徴づけることができる。たとえば，銀については $T_D \sim 200$ K，鉛については $T_D \sim 100$ K であり，これらの物質では，室温でデュロン・プティの法則が正確なことが納得できる。一方，ダイアモンドについては，$T_D \sim 2000$ K とされており，室温でデュロン・プティの法則からのずれが観察されることがわかる。音速 v_0 についての (6.4.22) とデバイ温度の定義 (6.4.31) を並べてみると，バネ定数 κ が大きいほどデバイ温度が高いことになる。ダイアモンドが飛び抜けて硬いことが，ダイアモンドの比熱がデュロン・プティ則から早々にずれてしまうことに直結しているのだ。

演習問題 6.

6.1 [振動子の「状態密度」と比熱] 本文で扱った格子振動のモデルのように，数多くの独立な調和振動子が集まった系を考える。調和振動子の振動数は，ほぼ連続に分布しているとして，振動数が ω と $\omega + \Delta\omega$ の間にある振動子の総数が $g(\omega)\,\Delta\omega + O((\Delta\omega)^2)$

38） 比熱のグラフを無理にデバイの比熱でフィットして T_D を決める方法と，格子振動についての別の実験から (6.4.31) を介して T_D を決める方法がある。両者の結果はおおむね一致する。

と書けるとする。$g(\omega)$ は，振動数空間での振動子の個数密度であるが，通常，状態密度と呼ぶ。

(a) 全系のエネルギーの期待値が

$$\langle \hat{H} \rangle_\beta^{\rm can} = \int_0^\infty d\omega\, g(\omega)[(\hbar\omega/2) + \{\hbar\omega/(e^{\beta\hbar\omega} - 1)\}]$$

と書けることを示せ。

(b) 本文で扱った三次元のモデルで，$\omega(\boldsymbol{k}) \simeq v_0\,|\boldsymbol{k}|$ と書ける領域で，$g(\omega)$ を求めよ。その結果と上の表式から低温領域での比熱を再導出せよ。

6.2 [異方性のある格子振動] 本文で扱ったモデルよりも少しだけ現実に近いモデルとして，(6.4.3) を異方性のあるポテンシャルエネルギー $V(\boldsymbol{q}) = \sum_{\boldsymbol{r}\in\Lambda'} \sum_{\nu=1}^{3} \sum_{\nu'=1}^{3} (\kappa_{\nu,\nu'}/2)(q_{\boldsymbol{r}}^{(\nu)} - q_{\boldsymbol{r}+a\boldsymbol{e}(\nu')}^{(\nu)})^2$ に置き換えたものを考える。ただし，$\kappa_\parallel, \kappa_\perp > 0$ として，$\kappa_{\nu,\nu} = \kappa_\parallel$, $\kappa_{\nu,\nu'} = \kappa_\perp$ $(\nu \neq \nu')$ である（「縦」の振動と「横」の振動でバネ定数が異なる）。この系の低温での比熱のふるまいを調べよ。

6.3 [一, 二次元の結晶が不安定であること] 一次元, 二次元では「バネ」で結ばれた結晶格子は熱的に不安定であることを見よう（この問題は少し高級）。本文と同じ三次元の格子振動の問題を扱う。結晶の中心の原子 $\boldsymbol{r}^* = (a(L+1)/2, a(L+1)/2, a(L+1)/2)$ の変位 $\boldsymbol{q}_{\boldsymbol{r}^*}$ に注目する。逆温度 β の平衡状態で変位の二乗の期待値 $\langle |\boldsymbol{q}_{\boldsymbol{r}^*}|^2 \rangle$ を波数 $\boldsymbol{k}$ についての和で表し，L が大きいとしてこれを積分で書き換えよ。ただし，古典極限の範囲で議論すればよい。次に，対応する一次元，二次元の問題で同じ評価を行ない，L が大きくなるときのふるまいが根本的に違うことを確かめよ。

6.4 [三次元のバネ・粒子系] 6-2-1 節の一次元の格子振動のモデルをナイーブに三次元に拡張しても (6.4.3) のポテンシャルは得られないことを見る。原子の安定な位置の集合 Λ を (6.4.2) によって定義する。Λ の各点に原子があり，距離 a だけ離れた原子は，自然長 a でバネ定数 κ の理想的なバネで結ばれているとする。この状況で，原子が微小に変位できるとし，安定点からのずれを $\boldsymbol{q}_{\boldsymbol{r}}$ と書く。$|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'| = a$ を満たす任意の $\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}' \in \Lambda$ をとる。理想的なバネのエネルギーは，のび（または縮み）の二乗に比例するから，微小変位がある状況での，これら二原子を結ぶバネのポテンシャルエネルギーは，$\tilde{v}(\boldsymbol{q}_{\boldsymbol{r}}, \boldsymbol{q}_{\boldsymbol{r}'}) = (\kappa/2)\{\left|(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{q}_{\boldsymbol{r}}) - (\boldsymbol{r}' + \boldsymbol{q}_{\boldsymbol{r}'})\right| - a\}^2$ である。これを $\boldsymbol{q}$ の二次まで展開し，実効的なポテンシャルを求めよ。このポテンシャルで記述される系はどのような性質をもつだろうか（問題 6.3 の結果を使う）？

7. 電磁場と黒体輻射

6 章に続いて，調和振動子の統計力学の重要な応用に一つの章を割こう。ここでは，いわゆる黒体輻射の問題，つまり，平衡状態にある真空中の電磁場の問題を扱う。これは，百年少し前の量子論の誕生のきっかけにもなった重要なテーマである。「電磁場が有限の温度の物質と平衡にある」という，これ以上ないほどにシンプルな設定で，統計力学と電磁気学そして量子論が絡み合う，非常に面白く，かつ，深い問題だ。最終的に得られるプランクの輻射公式は，幅広く有限温度の輻射の問題に適用される。中でも，もっとも劇的なのは，本章の最後に述べる宇宙背景輻射への応用だろう。今からおよそ 137 億年前の宇宙の状況を伝える電磁波にも，統計力学はみごとに適用できるのである。

7-1 節では，問題設定を説明し，簡単に歴史的な背景を見る。ここでは，熱力学的な考察が威力を発揮する。7-2 節では，いったん統計力学を離れ，電磁場の系が調和振動子の集まりと等価であることを詳しく解説する。7-3 節では，古典的な電磁場に統計力学を適用し，その結果，真空の比熱が無限大というおそろしく非物理的な結果が導かれることを見る。最後に，7-4 節で，量子化された電磁場に統計力学を適用し，実験事実を完全に再現するプランク分布が得られることを見る。この章でも，必要とする統計力学の知識は，5-5 節にまとめた調和振動子の平衡状態についての結果だけである。

7-1 簡単な歴史的背景と問題設定

ここでは，本章で扱う問題の背景と物理的な意義をはっきりさせる。7-1-1 節では，キルヒホッフによる問題提起を正確に述べ，黒体輻射のもつ普遍性について議論する。7-1-2 節では，やはりキルヒホッフに従い，黒体輻射の問題を，平衡状態の問題である空洞輻射と関連づける。これで，統

計力学で扱える問題が設定される。7-1-3 節では黒体輻射の問題についての初期の理論的・実験的成果について述べる。

7-1-1　熱放射と黒体輻射

すべての物体は，温度が絶対零度でなければ，温度で決まる特有の電磁波を放射している。実際，物体が有限温度にあれば，物体を構成している原子や分子は熱的に振動している。物質をミクロに見れば必ず電気的な偏りがあるから，熱振動によって電荷の振動が引き起こされる。電磁気学で学んだとおり，電荷が振動すれば電磁波の発生や吸収が起きる。

このように，有限の温度の物体から放射される電磁波を，**熱輻射**あるいは**熱放射** (thermal radiation) と呼ぶ。たとえば，鉄を熱すると，赤く光り始め，さらに温度が上がるにつれて，光の色が橙(だいだい)色から白っぽい色へと変化していくことはよく知っているだろう。溶鉱炉や鍛冶などの現場では，熱い金属が発する光の色を見て温度を正確に特定することが必須の技術になっている。あるいは，生きた恒温動物を赤外線を感知できるカメラで撮影すると，体温に対応する赤外線が放射されているのが，よく「見える」。

1859 年に，キルヒホッフ[1]は，このような，(経験的によく知られていた)「温度で決まる光」が驚くべき普遍性をもっていることを指摘し，いわゆる黒体輻射の問題を提起した。ここでは，いったん視点を熱力学にまで広げて，キルヒホッフの提唱した問題を詳しく見ておこう。歴史的には，この問題に最終的な回答を与えることが，結局，光の量子論と量子統計力学を構築することに直結したのである。

熱放射の普遍性と黒体輻射

キルヒホッフにならって，純粋にマクロな立場から，「温度で決まる光」の問題を考えてみよう。

ある材質でできた物体が温度 T の熱平衡状態にあり，真空中に置かれている。物体の表面から放射される電磁波を「分光」して，角振動数ごとに強度を測定することを考えよう[2]。そして，物体表面の面積 Δa の領域か

---

1) Gustav Robert Kirchhoff (1824–1887) ドイツの物理学者。電気回路のループの扱いについての有名なキルヒホッフの法則を報告したのが 1845 年。キルヒホッフはまだ若い学生だった。音響学，弾性論，熱学などにも業績がある。

2) 角振動数 ω でなく，振動数 $\nu = \omega/(2\pi)$ を用いて議論することも多いが，ここでは角振動数に統一して話を進める。

ら，時間 Δt のあいだに放出される電磁波のうち，角振動数が ω と $\omega+\Delta\omega$ の間にある電磁波のエネルギーの総量を $J_T(\omega)\,\Delta a\,\Delta t\,\Delta\omega$ とする（ただし $\Delta\omega$ は角振動数の微小な幅）。エネルギーの総量は面積 Δa と角振動数の幅 $\Delta\omega$ と時間の長さ Δt に比例するはずなので，こう書いた。$J_T(\omega)$ を熱放射の強度と呼ぶ。

同じ物体の表面に角振動数 ω の電磁波が入射した際の吸収率を $A(\omega)$ とする。つまり，エネルギー ΔE の電磁波が入射してきたとき，$A(\omega)\,\Delta E$ のエネルギーが吸収され，$\{1-A(\omega)\}\,\Delta E$ が反射されるということだ。

キルヒホッフは，以上の設定のもとで，熱放射の強度と吸収率の比 $J_T(\omega)/A(\omega)$ が，物体の種類に全く依存しないことを示した。つまり，比 $J_T(\omega)/A(\omega)$ は T と ω だけの普遍的な関数なのだ。

すべての ω について $A(\omega)=1$ であるような仮想的な物体を**黒体** (black body) と呼ぶ。すべての電磁波を完全に吸収するから，「黒い」のである。黒体からの熱放射の強度 $J_T(\omega)$ を特に $J_T^{\rm bb}(\omega)$ と書くと，上で述べた普遍性は，すべての物体について，

$$\frac{J_T(\omega)}{A(\omega)}=J_T^{\rm bb}(\omega)\quad\text{あるいは}\quad J_T(\omega)=A(\omega)\,J_T^{\rm bb}(\omega) \tag{7.1.1}$$

が成り立つと言いかえることもできる。

平衡状態にある黒体からの熱放射のことを，**黒体輻射** (black body radiation) または**黒体放射**と呼ぶ。黒体輻射の「色」を特徴づける強度 $J_T^{\rm bb}(\omega)$ を決定せよというのが，キルヒホッフの問題提起である。この問題が解ければ，(7.1.1) によって，より一般の物体からの熱放射の問題も理解できる[3)]。それ以上に，(7.1.1) のような強い普遍性があれば，その背後には深い意味のある物理が隠れていると期待できる[4)]。

3) たとえば，白熱電球からの光や恒星からの発光は，ほとんどが熱放射である。これらの放射は黒体輻射に近いので，それによって，たとえばさそり座のアンタレスの温度が約 3500 度などと知ることができる。蛍光灯やナトリウムランプからの光は，放電によって励起された原子が基底状態に戻る際の発光である。このような場合は，発光体が平衡とはほど遠い状態にあり，発せられる光も熱放射とは全く異なっている。炎からの光はよりデリケートで，熱放射とみなせる成分と，化学反応で作られる励起状態からの発光が混在していると考えるべきだろう。言うまでもないだろうが，林檎や火星が赤いのは，三千度の熱放射を出しているからではない。白色光があたったとき，林檎や火星の表面が赤の光を主に反射し，それ以外の光は吸収してしまうから，赤く見えるのだ。

4) キルヒホッフは，この点をしっかりと自覚していたと思われる。1860 年の彼の論文には次のようにある。「この関数を見いだすことは，きわめて重要な仕事である。これを実験的に決定しようという試みの前には大きな困難が待ち受けている。しかしながら，個々の物体の性質に依存しないような関数が皆そうであるように，この関数が簡単な形をもつだろうと

キルヒホッフの関係の導出

$J_T(\omega)/A(\omega)$ が物体に依存しないことは，次のようにして，熱力学的な議論で示すことができる。図 7.1 のように，左に物体 1，右に物体 2 を置く。これらは，ともに温度 T の平衡状態にある。それぞれの物体の熱放射の強度を $J_T^{(1)}(\omega)$, $J_T^{(2)}(\omega)$，吸収率を $A_1(\omega)$, $A_2(\omega)$ としよう。二つの物体の平らな表面を断面積 S が一定の円柱状のパイプでつなぎ，このパイプの内側を通る電磁波だけを使って二つの物体がエネルギーをやりとりできるとする。パイプの内壁は電磁波を完全に反射する鏡でできており，パイプの内部は真空だとする。さらに，パイプの中央部に，角振動数が ω と $\omega+\Delta\omega$ の間の電磁波だけを透過させるフィルターをつけておく。このフィルターに遮断される電磁波は二つの物体のエネルギーのやりとりには全く関与しない。以下では，ω と $\omega+\Delta\omega$ の間の電磁波にだけ着目する。

系が上の設定に置かれて十分に時間が経ち，二つの物体のあいだの電磁波のやりとりが定常に達した状況を考える。この状況で，フィルターから右向きに出ていく電磁波の強度を J_{R} としよう。つまり，時間 Δt の間に，フィルターを右向きに通過する電磁波のエネルギーの総量が $J_{\mathrm{R}}\,S\,\Delta t\,\Delta\omega$ ということだ。同様に，左向きの強度 J_{L} を定義する。ここで，物体 1 の表面でのエネルギーの収支に注目しよう。物体 1 の表面には，時間 Δt の間に，右から $J_{\mathrm{L}}\,S\,\Delta t\,\Delta\omega$ のエネルギーがやってきて，そのうち $\{1-A_1(\omega)\}\,J_{\mathrm{L}}\,S\,\Delta t\,\Delta\omega$ が反射される。また，同じ時間のあいだに，物体 1 の表面からは $J_T^{(1)}(\omega)\,S\,\Delta t\,\Delta\omega$ のエネルギーが放射される。反射された電磁波と放射された電磁波は，パ

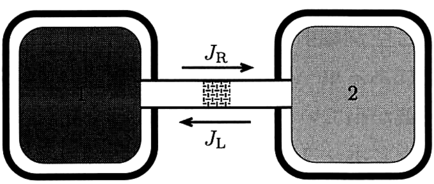


図 7.1　$J_T(\omega)/A(\omega)$ の普遍性を示すための思考実験。温度 T の平衡状態にある二つの物体 1, 2 が，断熱壁に覆われており，中央のパイプの中を通る電磁波だけを介してエネルギーをやりとりする。中央のフィルターがあるため，角振動数が ω と $\omega+\Delta\omega$ の間の電磁波だけがやりとりされる。

期待する根拠があると思われる（[9], p. 364)。」

イプの壁で反射され，フィルターを右向きに通過する。つまり，両者の和 $\{1-A_1(\omega)\}\,J_{\rm L}\,S\,\Delta t\,\Delta\omega+J_T^{(1)}(\omega)\,S\,\Delta t\,\Delta\omega$ は，右向きのエネルギーの流れ $J_{\rm R}\,S\,\Delta t\,\Delta\omega$ に等しいはずだ。よって，

$$J_{\rm R}=J_T^{(1)}(\omega)+\{1-A_1(\omega)\}\,J_{\rm L} \tag{7.1.2}$$

という関係が成り立つことがわかる。物体 2 の表面についても同様の考察をすれば，

$$J_{\rm L}=J_T^{(2)}(\omega)+\{1-A_2(\omega)\}\,J_{\rm R} \tag{7.1.3}$$

が得られる。

仮に左右のエネルギーの流れ $J_{\rm L}$, $J_{\rm R}$ がバランスしていないとすると，一方の物体から他方の物体に向かって定常的にエネルギーが流れることになる。しかし，温度の等しい二つの物体の間でエネルギーのやりとりがあれば，熱力学第二法則に反してしまう。つまり，二つの物体の温度が等しいかぎり $J_{\rm L}=J_{\rm R}$ が成り立つことが結論される。この条件を (7.1.2), (7.1.3) と合わせて解けば，

$$J_{\rm L}=J_{\rm R}=\frac{J_T^{(1)}(\omega)}{A_1(\omega)}=\frac{J_T^{(2)}(\omega)}{A_2(\omega)} \tag{7.1.4}$$

が得られる。こうして，比 $J_T^{(i)}(\omega)/A_i(\omega)$ が物体に依存しないことが示された。また，$J_{\rm L}=J_{\rm R}$ が (7.1.1) の黒体輻射の強度 $J_T^{\rm bb}(\omega)$ と等しいことにも注意したい。これは，平衡状態でのパイプ内部での電磁波は二つの物体が黒体の場合と全く同じになることを意味している。

7-1-2　黒体輻射と空洞輻射

さて，平衡状態にある単一の物体からの電磁波の放射の問題では，物体から一方的に電磁波が出ていくので，全体として見れば平衡ではない設定を扱っている。キルヒホッフは，これを平衡状態の問題におきかえ，さらに，（仮想的な物体である）黒体を実現する方法を提案した。

図 7.2 (a) のように，温度が T の壁で囲まれた体積 V の空間を用意する。壁が熱浴（リザバー）の役割を果たし，空間は平衡状態に達するだろう。空間に何も入れず，空っぽの真空[5]にしておけば，壁が電磁波の放射と吸収

5）現代の素粒子論によれば，物質のない真空の空間においても，無数の粒子と反粒子のペアが絶え間なく対生成と対消滅をくり返している。しかし，このような真空の描像が物理的に意味をもってくるのは，非常にエネルギー（温度）が高い場合だけである。ここで考察す

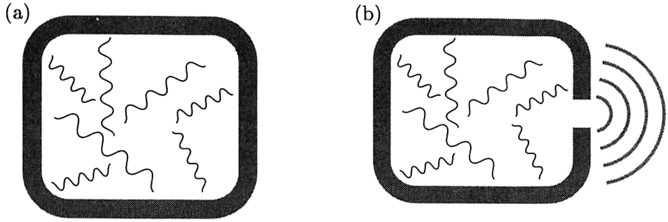


図 7.2 空洞輻射の設定。(a) 温度 T の壁に囲まれた真空の領域には，様々な波長の電磁波が飛びかっている。空洞内の電磁場の平衡状態は，壁の材質に依存しない。(b) 壁の一部にごく小さな穴をあける。穴から放射される電磁波は，同じ温度の黒体輻射と完全に等価である。

を行ない，最終的には，電磁波の総量や波長分布などがマクロに見て変化しない平衡状態が訪れるはずだ[6)]。平衡状態は，どうやって用意されたかに依存しないから，この電磁場の平衡状態は，容器の形や壁の素材に影響されない[7)]。よって，平衡状態での電磁場は一様で等方的であり，その角振動数の分布は，壁の温度だけで決まるはずだ。

空洞内の電磁場の平衡状態は，黒体輻射と密接に関わっている。図 7.2 (b) のように，空洞内の電磁場が平衡に達している状況で，壁にごく小さな穴をあける。この穴から外に電磁場が出て行くが，穴が十分に小さければ，それによって空洞内の電磁場の平衡状態は乱されないと仮定できる。このようなとき，穴から外に出て行く電磁波のことを**空洞輻射** (cavity radiation) という。実は，**温度 T の平衡状態にある電磁場からの空洞輻射は，温度 T の黒体輻射と完全に同じもの**なのである。空洞の壁はどのような材質で作ってもかまわないから，これによって，黒体を（かなりの精度で）実現することができる。

「壁にあいた穴」が黒体としてふるまう理由は，以下のように，ほぼ自明だ。この小さな穴から外に向かって電磁波が出て行くが，外から穴に入った電磁波は反射されず空洞の中に入っていく。そして，穴が十分に小さければ，入射した電磁波が壁で反射されて再び穴から出てくる可能性は無視

る数千度，数万度といった「日常的な」温度では，電磁場の効果だけを考えれば十分である。

6） ただし，壁が電磁場を完全に反射する $A(\omega)=0$ の素材で作られていれば，壁と電磁場のあいだのエネルギーのやりとりがないので，平衡状態は達成されない。

7） 実際，エネルギーの流れについての (7.1.4) の関係から，平衡での電磁場のエネルギーが吸収率 $A(\omega)$ に依存しないことが示される。平衡状態が向きに依存しないことも同じような論法で示すことができる。

してよい。つまり，穴の部分を「物体の表面」のようにみなせば，これはまさに吸収係数が $A(\omega)=1$ となる物体，つまり黒体なのだ。$A(\omega)=1$ さえ満たせば，どのような仕組みで作られていようとも，全く同じように電磁波を放射することは，(7.1.4) を導いた議論から明らかである。

空洞内のエネルギー密度

体積 V の空間の中の温度 T の平衡状態の電磁場を考えよう。角振動数が ω と $\omega+\Delta\omega$ の間に入るような電磁波のエネルギーの総計を $U_T(\omega,\Delta\omega)$ と書く。平衡状態でのエネルギーは体積に比例するはずだから，$U_T(\omega,\Delta\omega)/V$ は ω と $\Delta\omega$ のみに依存する量である。さらに，幅 $\Delta\omega$ が小さいとき，この量は $\Delta\omega$ に比例するだろう。つまり，角振動数についてのエネルギー密度と呼ぶべき量 $u_T(\omega)$ があって，

$$\frac{U_T(\omega,\Delta\omega)}{V}=u_T(\omega)\,\Delta\omega+O((\Delta\omega)^2) \tag{7.1.5}$$

と書けるはずだ。

当然ながら，空洞内の電磁場のエネルギー密度 $u_T(\omega)$ がわかれば，壁にあいた穴から放射される電磁波（つまり空洞輻射）の強度も求められる。上述のように，この空洞輻射の強度は，黒体輻射の強度 $J_T^{\mathrm{bb}}(\omega)$ と等しい。本節の最後で示すように，輻射の強度とエネルギー密度は，

$$J_T^{\mathrm{bb}}(\omega)=\frac{c}{4}\,u_T(\omega) \tag{7.1.6}$$

という関係で結ばれている。よってエネルギー密度 $u_T(\omega)$ を求めれば，黒体輻射の強度 $J_T^{\mathrm{bb}}(\omega)$ が求まり，さらに，(7.1.1) により一般の平衡にある物質からの熱放射の強度も求められる。**エネルギー密度 $u_T(\omega)$ を正確に決定することが，この章の目標**である。これは，平衡にある電磁場，空洞輻射，黒体輻射のすべてに関わってくるわけだが，以下では，簡単のため単に「黒体輻射の問題」と呼ぶことにする。

ところで，以上の議論のなかで，**二つの熱力学的な論法**（二つの物体の電磁波によるエネルギーのやりとり，壁にあいた穴からの放射と黒体輻射の等価性）によって，**非平衡の問題である物体からの電磁波の放射と，平衡の問題である空洞内の電磁場の問題が結びつけられている**ことに注意したい。平衡統計力学は，その名のとおり，完全な平衡状態にある系にしか適用できない。それを，熱力学の議論と結びつけることで，電磁場の平衡

状態だけでなく，物体から放射される電磁波の問題までをも射程に入れることができるのだ。このように，熱力学は（統計力学と組み合わされることで）時として驚くほどの威力を発揮する。

(7.1.6) の導出：黒体輻射つまり空洞輻射の強度 $J_T^{\mathrm{bb}}(\omega)$ とエネルギー密度 $u_T(\omega)$ の間に何らかの関係があることは直観的には明らかだ。それが実際に (7.1.6) となることを確かめるのは技術的な計算だから，以下は興味のある読者が読めば十分だろう。

空洞の平らな壁にあいた面積 Δa の小さな穴を考える。こういった問題を考えるときは，穴に比べてごく小さな領域からの電磁波の影響を考えるか，逆に，穴に比べてずっと大きな領域からの影響を考えるか，どちらかの戦略をとるべきだ。前者の方法も楽なのだが，物理的な描像が自然になる後者の方法で説明しよう。

ある瞬間に空洞内の電磁場が平衡にあるとし，これから時間 t の間に，穴から外に出て行く電磁波に注目しよう。時間 t を，ct が穴の径に比べると，はるかに大きくなるようにとる。すると，穴から出る電磁波は，空洞内の穴を中心にした半径 ct の半球内部の電磁場の一部ということになる。もちろん，この領域は正確には半球ではないが，ct が穴の径に比べて十分に大きければ，半球としてかまわない（図 7.3 (a)）。半球内の点を極座標で指定しよう（図 7.3 (b)）。簡単にいえば，穴の中心を原点にとり，穴の中心を通り壁と垂直で空洞内を向いた直線を z 軸とみなして，通常の極座標を作る。つまり，指定したい点から穴（の中心）までの距離が r，その

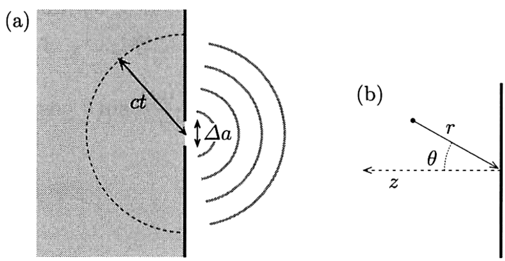


図 7.3　空洞輻射と黒体輻射の等価性を示すための設定。(a) これから時間 t の間に穴を通って外に出て行く電磁波は，今は穴を中心にした半径 ct の半球の内部にある。(b) この半球内の位置を極座標で表す。

点と穴の中心を結んだ線が z 軸となす角を θ とする。φ は，その点を壁に射影することで通常どおりに決める。これらの変数は，$0 \le r \le ct$, $0 \le \theta \le \pi/2$, $0 \le \varphi \le 2\pi$ の範囲を動く。半球内部で，三つの変数を，それぞれ，r から $r + \Delta r$，θ から $\theta + \Delta\theta$，φ から $\varphi + \Delta\varphi$ に動かして作られる微小体積 $\Delta v := r^2 \sin\theta\,\Delta r\,\Delta\theta\,\Delta\varphi$ を考える。この微小体積の中の，角振動数が ω から $\omega + \Delta\omega$ の電磁波の全エネルギーは，$u_T(\omega)\,\Delta\omega\,\Delta v$ である。

もちろん，穴から出て行くのは，このエネルギーのごく一部である。考えている領域の中の電磁波は等方的にあらゆる方向に向かっていて，そのうち，たまたま穴の部分を目指している電磁波だけが穴から外に出る。注目している微小領域内の電磁場は，今から時間 r/c の後には，（壁で妨げられなければ）半径 r の球面上に一様に広がっている。このうち，穴の部分にあたる面積は，穴の面積 Δa を進行方向に射影した $\Delta a\,\cos\theta$ である。よって，r が穴の径に比べて十分に大きければ，今，注目する領域内にある電磁場のうち，いずれ穴から出て行くものの割合は，二つの面積の比 $\Delta a\,\cos\theta/(4\pi r^2)$ に等しい。

以上を合わせれば，注目している微小領域から穴の外に出て行く角振動数が ω から $\omega + \Delta\omega$ の電磁波のエネルギーは，

$$u_T(\omega)\,\Delta\omega\,\Delta v\,\frac{\Delta a\,\cos\theta}{4\pi r^2} = \frac{u_T(\omega)}{4\pi}\,\Delta r\,\Delta\theta\,\Delta\varphi\,\sin\theta\,\cos\theta\,\Delta a\,\Delta\omega \tag{7.1.7}$$

となる。これを，半球の内側で積分すれば，穴から出て行く電磁波の総エネルギーが求められる。もちろん，r がきわめて小さいときには (7.1.7) の表式は正しくないが，そのような部分からの寄与は無視できるので，これをそのまま積分してかまわない。黒体輻射の強度 $J_T^{\mathrm{bb}}(\omega)$ の定義を思い出せば，この総エネルギーは $J_T^{\mathrm{bb}}(\omega)\,t\,\Delta a\,\Delta\omega$ に等しい。よって

$$J_T^{\mathrm{bb}}(\omega) = \frac{1}{t}\int_0^{c\,t} dr \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi\,\frac{u_T(\omega)}{4\pi}\,\sin\theta\,\cos\theta = \frac{c}{4}\,u_T(\omega) \tag{7.1.8}$$

となり，求める (7.1.6) が得られる。

7-1-3 初期の理論的な成果

黒体輻射の問題についての最初の本質的な進歩は，すべての角振動数についての合計をとったエネルギーが，

$$\tilde{u}(T) := \int_0^\infty d\omega\, u_T(\omega) = a\,T^4 \tag{7.1.9}$$

のように温度の四乗に比例するという結果である。この美しい法則は，シュテファン[8]が 1879 年に実験的に見いだし，その後，1884 年にボルツマンが理論的に証明したので，**シュテファン・ボルツマンの法則** (Stefan-Boltzmann law) と呼ばれている。ボルツマンによる (7.1.9) の導出は，熱力学におけるもっとも美しく力強い結果の一つと言っていいだろう[9]。抽象的な熱力学の法則を電磁気学の結果と組み合わせるだけで，このような具体的な結果が得られることは驚きである。また，ボルツマンの導出では，(7.1.9) の比例係数 a は決して求まらないことにも注意したい。彼は，エネルギー密度 $\tilde{u}(T)$ が満たす微分方程式 $\partial\tilde{u}(T)/\partial T = 4\,\tilde{u}(T)/T$ を導出し，そこから (7.1.9) を結論した。係数 a は微分方程式の解の任意定数だから，この理論だけからでは絶対に決まらないのだ。実際，最終的に得られた比例係数 a には，プランク定数があらわに含まれている（(7.4.9) を見よ)。1884 年に知られていた理論物理をどのように組み合わせても，係数 a を導出できる見込みはなかったのだ。

1893 年には，ヴィーン[10]が，やはり熱力学的な議論により，$u_T(\omega)$ は T, ω の勝手な関数ではあり得ず，ある一変数の関数 $f(\cdot)$ を使って，

$$u_T(\omega) = \omega^3\, f\left(\frac{\omega}{T}\right) \tag{7.1.10}$$

と書けることを示した[11]。もちろん，関数 $f(\cdot)$ の具体的な形はわからない[12]。これを**ヴィーンの法則** (Wien's law) と呼ぶ。ヴィーンの法則は，キ

8)　Josef Stefan (1835–1893) オーストリアの物理学者。生家は決して裕福ではなかったが，若い頃から優れた才能を示し，学問の道に進んだ。二十代の若さで，ドップラーが創設したウィーン大学の物理学研究所を指導する立場についた。当時は新しい物理学であった原子論やマクスウェルの電磁気学の重要性をいち早く認識し，ボルツマンやロシュミット（8 ページの脚注 18））らの研究を支えた。シュテファンは，学生が教授と友人どうしのように議論できる自由な空気をつくりあげ，ボルツマンはそういう環境で学生時代と助手時代を過ごした。ボルツマンはシュテファンを師として終生敬愛したという。7 ページの脚注 15）を見よ。

9)　たとえば，[5] の 7-3 節を参照。

10)　Wilhelm Carl Werner Otto Fritz Franz Wien (1864 –1928) ドイツの物理学者。ヘルムホルツの助手をつとめていた。黒体輻射に関する研究により量子論の扉を開いたことが高く評価されている。1911 年にノーベル物理学賞。

11)　たとえば，朝永振一郎：『量子力学 I』（みすず書房）p. 25 を参照。

12)　ヴィーンは，さらに，(7.1.10) を満たす簡単な候補として，$u_T(\omega) = A\,\omega^3\exp[-B\omega/T]$ という関数を 1896 年に提案している。7-4-3 節で述べるが，これは角振動数 ω が大きい領域では正しい。この**ヴィーンの経験則**がキルヒホッフの出題への最終解答かと思われた時期もあったという。

ルヒホッフの出題に対して，熱力学と電磁気学だけを使って得られる，もっとも進んだ答えである。これより先に進み，$u_T(\omega)$ の形を具体的に知るには，平衡状態にある電磁場の統計力学を考える必要がある。

7-2 電磁場と調和振動子

電磁場の平衡状態を議論する準備として，いったん統計力学を離れ，電磁場が調和振動子の集まりとしてとらえられることを見る。マクスウェル方程式の解を固有振動のモードに分解するといってもよい。

7-2-1 節で考える問題と主な結果を示し，7-2-2 節で詳細な導出を述べる。すぐにでも統計力学に進みたい読者は，（少し理解が浅くなるかもしれないが）7-2-1 節を熟読してから 7-3 節にとぶこともできる。

7-2-1 問題設定と主要な結果

黒体輻射の問題設定にあわせて，一辺が L の立方体状の領域の中の電磁場について考えよう。$0 \le x \le L$, $0 \le y \le L$, $0 \le z \le L$ を満たす座標変数をとり，空間座標を $\boldsymbol{r} = (x, y, z)$ と書き，時刻を t と書く。位置 $\boldsymbol{r}$ での時刻 t における電場を $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t)$，磁場を $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}, t)$ とすると，四つの**マクスウェル方程式** (Maxwell equations)

$$\operatorname{div} \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t) = 0 \tag{7.2.1}$$

$$\operatorname{rot} \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}, t) \tag{7.2.2}$$

$$\operatorname{div} \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}, t) = 0 \tag{7.2.3}$$

$$\operatorname{rot} \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}, t) = \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t) \tag{7.2.4}$$

がすべての $\boldsymbol{r}$ と t において成り立つ[13)]。領域中に物質がないとして，電荷と電流からの寄与は除いた。

領域の壁が金属でできているとしよう。金属の内部には電場も磁場もなく，金属の表面に電荷分布と電流分布があるとして，境界条件を決める。すると，壁の表面では，電場 $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t)$ は壁に垂直，磁場 $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}, t)$ は壁と平行でなくてはならないことがわかる。

13） ε_0 と μ_0 は，それぞれ，真空の誘電率と透磁率。

この節のこれから先の固有振動の解析により，この**電磁場の問題が互いに独立な古典力学的な調和振動子の集まりと完全に等価**であることが示される。まず結果だけを書いておこう。

ここでも，独立な調和振動子は波数ベクトル $\boldsymbol{k}$ で区別される。**波数ベクトル** $\boldsymbol{k}=(k_{\mathrm{x}},k_{\mathrm{y}},k_{\mathrm{z}})$ の成分は，三つの正整数 $n_{\mathrm{x}},n_{\mathrm{y}},n_{\mathrm{z}}=1,2,3,\ldots$ を使って

$$k_{\mathrm{x}}=\frac{\pi}{L}n_{\mathrm{x}},\quad k_{\mathrm{y}}=\frac{\pi}{L}n_{\mathrm{y}},\quad k_{\mathrm{z}}=\frac{\pi}{L}n_{\mathrm{z}} \tag{7.2.5}$$

と書ける。各々の波数ベクトル $\boldsymbol{k}$ に対して，角振動数が

$$\omega(\boldsymbol{k})=c\,|\boldsymbol{k}| \tag{7.2.6}$$

の調和振動子が**二つずつ**対応する。もちろん，$c=1/\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}$ は光速である。

ここで，調和振動子の（単位体積あたりの）個数密度（通常は，状態密度と呼ぶことも多い）

$$g(\omega):=\frac{\omega^2}{\pi^2\,c^3} \tag{7.2.7}$$

を定義しよう。すぐ先で示すように，角振動数が ω と $\omega+\Delta\omega$ の間にある調和振動子の総数が $V\,g(\omega)\,\Delta\omega+O((\Delta\omega)^2)$ に等しい。個数密度 $g(\omega)$ を用いると，角振動数 ω の任意の関数 $f(\omega)$ を全ての調和振動子について足し上げた結果を，体積 $V=L^3$ が大きいとき，

$$\frac{1}{V}\sum_{\text{全ての調和振動子}} f(\omega_{\text{振動子}})\to\int_0^\infty d\omega\,g(\omega)\,f(\omega) \tag{7.2.8}$$

のように積分を使って書くことができる。まず，(7.2.8) を示そう。左辺の和を $\tilde{f}$ と書く。各々の波数ベクトル $\boldsymbol{k}$ に二つずつの調和振動子が対応することに注意すると，$\tilde{f}$ は $\boldsymbol{k}$ についての和を使い，

$$\begin{aligned}\tilde{f}&=\frac{2}{L^3}\sum_{\boldsymbol{k}}f(\omega(\boldsymbol{k}))=\frac{2}{\pi^3}\sum_{\boldsymbol{k}}\left(\frac{\pi}{L}\right)^3 f(\omega(\boldsymbol{k}))\\&\to\frac{2}{\pi^3}\int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^\infty dk_{\mathrm{x}}\,dk_{\mathrm{y}}\,dk_{\mathrm{z}}\,f(\omega(\boldsymbol{k}))\end{aligned} \tag{7.2.9}$$

と書ける。ここで，(7.2.5) より $\boldsymbol{k}$ の各成分がとる値の間隔が π/L であることを使って，和を積分に書き直した。式の中の $\to$ は $L\nearrow\infty$ としたとき，和が正確に積分に移行することを示す。以下では，L は十分に大きいとして，積分の形を使う。(7.2.9) の最後の積分の範囲は，全 $\boldsymbol{k}$ 空間のちょうど 1/8 である。被積分関数の対称性を利用して，積分範囲を全空間に広げ，

$$\tilde{f} = \frac{1}{8} \times \frac{2}{\pi^3} \int d^3\boldsymbol{k}\, f(\omega(\boldsymbol{k})) \tag{7.2.10}$$

とする。ここに分散関係の具体形 (7.2.6) を代入し，回転対称性に注意して角度方向の積分を行ない，さいごに，$\omega = c\,k$ により積分変数を変換すると，

$$\tilde{f} = \frac{1}{4\pi^3}\int_0^\infty dk\, 4\pi k^2 f(c\,k) = \int_0^\infty d\omega\, \frac{\omega^2}{\pi^2\, c^3}\, f(\omega) = \int_0^\infty d\omega\, g(\omega)\, f(\omega) \tag{7.2.11}$$

と求めたかった表式 (7.2.8) が得られる。

$g(\omega)$ が実際に個数密度という意味をもっていることを確かめるには，(7.2.8) の $f(\cdot)$ を

$$f(\omega_{振動子}) = \begin{cases} 1, & \omega \le \omega_{振動子} \le \omega + \Delta\omega \\ 0, & それ以外 \end{cases} \tag{7.2.12}$$

とし，対応する $\tilde{f}$（つまり，角振動数が ω と $\omega + \Delta\omega$ の間にある振動子の総数を V で割ったもの）が，(7.2.11) により，

$$\tilde{f} = \int_\omega^{\omega+\Delta\omega} d\omega'\, g(\omega') = g(\omega)\,\Delta\omega + O((\Delta\omega)^2) \tag{7.2.13}$$

となることを見ればよい。

7-2-2 真空中のマクスウェル方程式の固有振動

固有振動の方程式

連成振動のときの固有振動 (6.2.13) にならって，

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) = \eta(t)\,\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}), \quad \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t) = \xi(t)\,\boldsymbol{v}(\boldsymbol{r}) \tag{7.2.14}$$

という形をした，マクスウェル方程式 (7.2.1)–(7.2.4) の解をさがそう。時間的な変化と空間的な変動が分離した解である。

試しに (7.2.14) をマクスウェル方程式の (7.2.2) に代入してみると，

$$\eta(t)\,\mathrm{rot}\,\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}) = -\dot{\xi}(t)\,\boldsymbol{v}(\boldsymbol{r}) \tag{7.2.15}$$

となる。この等式がすべての $\boldsymbol{r}$, t について成り立つためには，$\eta(t) = -\dot{\xi}(t)$ と $\mathrm{rot}\,\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{v}(\boldsymbol{r})$ が必要である。これを踏まえて，電場と磁場を

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) = -\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0}}\,\dot{\varphi}(t)\,\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}), \quad \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t) = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0}}\,\varphi(t)\,\mathrm{rot}\,\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}) \tag{7.2.16}$$

という形に書いてみよう[14)]。スカラー値の時間の関数 $\varphi(t)$ とベクトル値の位置の関数 $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$ は，電場と磁場がマクスウェル方程式 (7.2.1)–(7.2.4) を満たすように，これから決めていく。電場と磁場の境界条件を満たすためには，ベクトル場 $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$ は，壁に垂直でなくてはならない。なお，(7.2.16) で $1/\sqrt{\varepsilon_0}$ というファクターをつけたのは，エネルギーの表式 (7.2.50) を見栄(みば)えよくするためのもので，本質的な意味はない。

四つのマクスウェル方程式のうち，(7.2.2) は，電場と磁場を (7.2.16) の形に書いた時点で自動的に満たされている。残りの方程式が満たされるための条件を調べよう。

(7.2.16) を，マクスウェル方程式の一つ目 (7.2.1) に代入すると，$\dot{\varphi}(t)\,\mathrm{div}\,\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})=0$ が得られる。これがすべての $t, \boldsymbol{r}$ について成り立つのだから，結局，すべての $\boldsymbol{r}$ について

$$\mathrm{div}\,\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})=0 \tag{7.2.17}$$

という条件が得られる。

次に，(7.2.16) の磁場のダイバージェンスをとり，$\mathrm{div}\,\mathrm{rot}\ =0$ という恒等式を使うと，

$$\mathrm{div}\,\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t)=\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0}}\,\varphi(t)\ \mathrm{div}\,\mathrm{rot}\,\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})=0 \tag{7.2.18}$$

となり，マクスウェル方程式の三つ目 (7.2.3) が自動的に成り立つことがわかる。

最後に，(7.2.16) をマクスウェル方程式の四つ目 (7.2.4) に代入すると，

$$\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0}}\,\varphi(t)\,\mathrm{rot}\,\mathrm{rot}\,\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})=-\frac{1}{c^2}\,\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0}}\,\ddot{\varphi}(t)\,\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}) \tag{7.2.19}$$

となる。ここで，ベクトル解析の公式と (7.2.17) から，

$$\mathrm{rot}\,\mathrm{rot}\,\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})=\mathrm{grad}\ \mathrm{div}\,\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})-\triangle\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})=-\triangle\,\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}) \tag{7.2.20}$$

が得られる。$\triangle=\partial^2/\partial x^2+\partial^2/\partial y^2+\partial^2/\partial z^2$ はラプラシアンである。こうして，(7.2.19) は，

$$\varphi(t)\ \triangle\,\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{c^2}\,\ddot{\varphi}(t)\,\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}) \tag{7.2.21}$$

---

14)　進んだ注：電磁場の固有振動を求める際には，ベクトルポテンシャルを用いることが多い。ここでの議論は，クーロンゲージを採用し，スカラーポテンシャルを 0，ベクトルポテンシャルを $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)=\varphi(t)\,\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})/\sqrt{\varepsilon_0}$ ととったことに相当する。

と書きかえられる。この等式がすべての $\boldsymbol{r}$ と t において成立するためには，明らかに，$\ddot{\varphi}(t) = (\text{定数})\,\varphi(t)$ でなくてはならない。さらに，電磁場がエネルギー保存則を満たすことを考えると，ここでの定数は負であることがわかる[15]。よって，ある $\omega > 0$ があって，

$$\ddot{\varphi}(t) = -\omega^2\,\varphi(t) \tag{7.2.22}$$

$$\triangle\,\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}) = -\frac{\omega^2}{c^2}\,\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}) \tag{7.2.23}$$

が成り立つことになる。(7.2.23) はヘルムホルツ[16]**方程式** (Helmholtz equation) と呼ばれている。もちろん，(7.2.22) は角振動数 ω の調和振動子の運動方程式であり（それを見越して，負の定数を $-\omega^2$ と書いた），その一般解は

$$\varphi(t) = \varphi_0\,\cos(\omega t + \theta) \tag{7.2.24}$$

である（φ_0, θ は初期条件から決まる任意定数）。

こうして，ダイバージェンスがないという条件 (7.2.17) とヘルムホルツ方程式 (7.2.23) の両方を満たすベクトル場 $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$ が見つかれば，マクスウェル方程式 (7.2.1)–(7.2.4) の固有振動を表す解

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) = \frac{\varphi_0\,\omega}{\sqrt{\varepsilon_0}}\,\sin(\omega t+\theta)\,\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}), \quad \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t) = \frac{\varphi_0}{\sqrt{\varepsilon_0}}\,\cos(\omega t+\theta)\,\mathrm{rot}\,\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}) \tag{7.2.25}$$

が得られることになる。

ベクトル場 $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$ の決定

二つの偏微分方程式 (7.2.17), (7.2.23) を満たすベクトル場 $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$ を求めよう。$\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}) = (u_{\mathrm{x}}(\boldsymbol{r}), u_{\mathrm{y}}(\boldsymbol{r}), u_{\mathrm{z}}(\boldsymbol{r}))$ と成分表示し，まず $u_{\mathrm{x}}(\boldsymbol{r})$ を求める。言うまでもなく，(7.2.23) より，$u_{\mathrm{x}}(\boldsymbol{r})$ は，

$$\triangle u_{\mathrm{x}}(\boldsymbol{r}) = -\frac{\omega^2}{c^2}\,u_{\mathrm{x}}(\boldsymbol{r}) \tag{7.2.26}$$

15）この定数が正だと仮定して，λ^2 と書く（ただし，$\lambda > 0$）。すると，$\ddot{\varphi}(t) = \lambda^2\,\varphi(t)$ の解として $\varphi(t) = \varphi_0\,\exp(\lambda\,t)$ がある。これを (7.2.16) に代入すれば，時間がたつにつれ，電場も磁場も限りなく大きくなっていくことになる。これは，電磁場のエネルギー (7.2.44) が保存することと矛盾する。つまり，どうがんばって解いても，このような解は存在しないということだ（もちろん，実際に解いてみてダメだということを示してもよいが，エネルギーを考える方が話がはやい）。$\lambda = 0$ の場合も，$\varphi(t) = A\,t$ という解を使って同様の議論ができる。

16）120 ページの脚注 57）を見よ。

を満たす。

境界条件を少し吟味しよう。yz-面に平行な二枚の壁のぎりぎり内側（つまり，$x \searrow 0$ または $x \nearrow L$）での $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$ のふるまいを考える。はじめ，$\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$ は壁に垂直という境界条件をつけたので，$u_{\mathrm{y}}(\boldsymbol{r}) = u_{\mathrm{z}}(\boldsymbol{r}) = 0$．壁に沿って動いてもこの式は成立するので，$\partial u_{\mathrm{y}}(\boldsymbol{r})/\partial y = \partial u_{\mathrm{z}}(\boldsymbol{r})/\partial z = 0$ が言える。よって $\operatorname{div} \boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}) = \partial u_{\mathrm{x}}(\boldsymbol{r})/\partial x$．結局，ダイバージェンスが 0 という (7.2.17) から，$\partial u_{\mathrm{x}}(\boldsymbol{r})/\partial x = 0$ が言える。よって，$u_{\mathrm{x}}(\boldsymbol{r})$ が満たすべき境界条件は，任意の $0 \le x, y, z \le L$ について

$$\frac{\partial u_{\mathrm{x}}(0,y,z)}{\partial x} = \frac{\partial u_{\mathrm{x}}(L,y,z)}{\partial x} = 0 \tag{7.2.27}$$

$$u_{\mathrm{x}}(x,0,z) = u_{\mathrm{x}}(x,L,z) = u_{\mathrm{x}}(x,y,0) = u_{\mathrm{x}}(x,y,L) = 0 \tag{7.2.28}$$

となる。(7.2.28) は，はじめに仮定した壁と垂直という条件である。

境界条件 (7.2.27), (7.2.28) のもとで，偏微分方程式 (7.2.26) を解けばよい。常套手段に従って，$u_{\mathrm{x}}(\boldsymbol{r})$ が変数分離形

$$u_{\mathrm{x}}(x,y,z) = f(x)\,g(y)\,h(z) \tag{7.2.29}$$

で書けると仮定しよう。すると，境界条件 (7.2.27), (7.2.28) は，

$$f'(0) = f'(L) = 0, \qquad g(0) = g(L) = h(0) = h(L) = 0 \tag{7.2.30}$$

のようにきれいに表現され，偏微分方程式 (7.2.26) は，

$$f''(x)\,g(y)\,h(z) + f(x)\,g''(y)\,h(z) + f(x)\,g(y)\,h''(z) = -\frac{\omega^2}{c^2}\,f(x)\,g(y)\,h(z) \tag{7.2.31}$$

となる。よって，何らかの定数 α_{x}, α_{y}, α_{z} について，

$$f''(x) = -\alpha_{\mathrm{x}}\,f(x), \qquad g''(y) = -\alpha_{\mathrm{y}}\,g(y), \quad h''(z) = -\alpha_{\mathrm{z}}\,h(z) \tag{7.2.32}$$

を満たす $f(x)$, $g(y)$, $h(z)$ があれば，(7.2.31) は，$\omega^2/c^2 = \alpha_{\mathrm{x}} + \alpha_{\mathrm{y}} + \alpha_{\mathrm{z}}$ として，成立する。もちろん，(7.2.32) の解は三角関数で，境界条件 (7.2.30) を取り入れれば，

$$f(x) = \cos(k_{\mathrm{x}}\,x), \quad g(y) = \sin(k_{\mathrm{y}}\,y), \quad h(z) = \sin(k_{\mathrm{z}}\,z) \tag{7.2.33}$$

となり，$\alpha_{\mathrm{x}} = (k_{\mathrm{x}})^2$, $\alpha_{\mathrm{y}} = (k_{\mathrm{y}})^2$, $\alpha_{\mathrm{z}} = (k_{\mathrm{z}})^2$ である。ただし，波数 k_{x}, k_{y}, k_{z} は（L での境界条件を満たすために），三つの正整数 $n_{\mathrm{x}}, n_{\mathrm{y}}, n_{\mathrm{z}} = 1, 2, 3, \ldots$

を使って,

$$k_{\rm x} = \frac{\pi}{L} n_{\rm x}, \quad k_{\rm y} = \frac{\pi}{L} n_{\rm y}, \quad k_{\rm z} = \frac{\pi}{L} n_{\rm z} \tag{7.2.34}$$

と書けるものに限る。これらを合わせた $\boldsymbol{k} = (k_{\rm x}, k_{\rm y}, k_{\rm z})$ が,**波数ベクトル**である。積に分離した解 (7.2.33) を (7.2.29) に戻せば,$u_{\rm x}(x,y,z)$ が求まる。$\omega^2/c^2 = {k_{\rm x}}^2 + {k_{\rm y}}^2 + {k_{\rm z}}^2 = |\boldsymbol{k}|^2$ となるから,結局,$\omega = c|\boldsymbol{k}|$ である。

x, y, z の立場を適当に入れ替えて上の考察をくり返せば,$u_{\rm y}(x,y,z)$, $u_{\rm z}(x,y,z)$ も同様に求められる。結果をまとめてベクトルとして書けば,

$$\boldsymbol{u}(x,y,z) = \begin{pmatrix} u_{\rm x}(x,y,z) \\ u_{\rm y}(x,y,z) \\ u_{\rm z}(x,y,z) \end{pmatrix} = \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} \begin{pmatrix} e_{\rm x} \cos(k_{\rm x}\, x) \sin(k_{\rm y}\, y) \sin(k_{\rm z}\, z) \\ e_{\rm y} \sin(k_{\rm x}\, x) \cos(k_{\rm y}\, y) \sin(k_{\rm z}\, z) \\ e_{\rm z} \sin(k_{\rm x}\, x) \sin(k_{\rm y}\, y) \cos(k_{\rm z}\, z) \end{pmatrix} \tag{7.2.35}$$

となる(列ベクトル表記にしたのは式を短くするため。厳密にいうと y, z 成分の波数ベクトルが $\boldsymbol{k}$ に等しい必要はないが,(7.2.36) の計算を先取りし,$\mathrm{div}\,\boldsymbol{u} = 0$ が非自明な解をもつよう,この形に置いた)。全体に規格化のために $(2/L)^{3/2}$ をかけ,さらに $\boldsymbol{e} = (e_{\rm x}, e_{\rm y}, e_{\rm z})$ という単位ベクトルを使って,三つの成分に重みをつけておいた(方程式が線形なので,各々の解を定数倍してもよい)。単位ベクトル $\boldsymbol{e}$ は,大ざっぱには,電場の振動の方向を表すベクトルと考えてよい。$\boldsymbol{e}$ を**偏光ベクトル** (polarization vector) という。(7.2.35) は,偏微分方程式 (7.2.23) と $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$ が壁に垂直という境界条件を満たす。

しかし,ダイバージェンスについての条件 (7.2.17) は,まだ境界でしか取り入れていなかった。(7.2.35) のダイバージェンスを計算すると,

$$\begin{aligned} &\mathrm{div}\,\boldsymbol{u}(x,y,z) \\ &\quad = -\left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} (e_{\rm x}k_{\rm x} + e_{\rm y}k_{\rm y} + e_{\rm z}k_{\rm z}) \sin(k_{\rm x}\, x) \sin(k_{\rm y}\, y) \sin(k_{\rm z}\, z) \\ &\quad = -\left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} \boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{k} \sin(k_{\rm x}\, x) \sin(k_{\rm y}\, y) \sin(k_{\rm z}\, z) \end{aligned} \tag{7.2.36}$$

となる。これが全ての x, y, z について 0 ということだから,条件 (7.2.17) は,

$$\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{k} = 0 \tag{7.2.37}$$

を意味する。つまり,**偏光ベクトル $\boldsymbol{e}$ と波数ベクトル $\boldsymbol{k}$ は直交している**のだ。これは,電磁波が横波であることの現れである。

固有振動のモードへの分解

以上で，電磁場の固有振動のモードを完全に指定する準備が整った。

まず，(7.2.34) の形をした波数ベクトル $\boldsymbol{k}=(k_{\mathrm{x}},k_{\mathrm{y}},k_{\mathrm{z}})$ を一つ選ぶ。このとき，(7.2.37) のように $\boldsymbol{k}$ と直交し，かつ，互いに直交する単位ベクトルを二つ選ぶことができる。それらを $\boldsymbol{e}^{(1)}(\boldsymbol{k})$, $\boldsymbol{e}^{(2)}(\boldsymbol{k})$ と呼ぶ[17]。

任意の波数ベクトル $\boldsymbol{k}$ と $\alpha=1,2$ を決めると，一つのモードが決まる。それに対応するベクトル場 $\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k},\alpha}(\boldsymbol{r})$ を，(7.2.35) にならって，

$$\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k},\alpha}(x,y,z)=\left(\frac{2}{L}\right)^{3/2}\begin{pmatrix}e_{\mathrm{x}}^{(\alpha)}(\boldsymbol{k})\,\cos(k_{\mathrm{x}}\,x)\,\sin(k_{\mathrm{y}}\,y)\,\sin(k_{\mathrm{z}}\,z)\\ e_{\mathrm{y}}^{(\alpha)}(\boldsymbol{k})\,\sin(k_{\mathrm{x}}\,x)\,\cos(k_{\mathrm{y}}\,y)\,\sin(k_{\mathrm{z}}\,z)\\ e_{\mathrm{z}}^{(\alpha)}(\boldsymbol{k})\,\sin(k_{\mathrm{x}}\,x)\,\sin(k_{\mathrm{y}}\,y)\,\cos(k_{\mathrm{z}}\,z)\end{pmatrix} \tag{7.2.38}$$

と定義する。このベクトル場は，壁と垂直という境界条件を満たし，また，目標だった (7.2.17) と (7.2.23)，つまり，

$$\operatorname{div}\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k},\alpha}(\boldsymbol{r})=0,\quad \triangle\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k},\alpha}(\boldsymbol{r})=-\frac{\{\omega(\boldsymbol{k})\}^2}{c^2}\,\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k},\alpha}(\boldsymbol{r}) \tag{7.2.39}$$

を満足する。ただし，このモードに対応する調和振動子の角振動数は，(7.2.6) のように，$\omega(\boldsymbol{k})=c\,|\boldsymbol{k}|$ である。分散関係が完全に線形になったのは，電磁波の速度がつねに c であることの反映である。

さらに，これら固有振動を表すベクトル場が，正規直交関係

$$\int_{[0,L]^3} d^3\boldsymbol{r}\,\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k},\alpha}(\boldsymbol{r})\cdot\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}',\alpha'}(\boldsymbol{r})=\delta_{\alpha,\alpha'}\,\delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} \tag{7.2.40}$$

を満たすことも，6-2-3 節と同様に示される[18]。また，フーリエ級数展開の完全性の定理から，境界条件を満たす任意のベクトル場が $\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k},\alpha}(\boldsymbol{r})$ で展開できることも示される[19]。ここで，ベクトル場 $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$ と電磁場の関係 (7.2.16) を思い出せば，各々のモード $(\boldsymbol{k},\alpha)$ に対して，

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)=-\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0}}\,\dot{\varphi}_{\boldsymbol{k},\alpha}(t)\,\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k},\alpha}(\boldsymbol{r}),\quad \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t)=\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0}}\,\varphi_{\boldsymbol{k},\alpha}(t)\,\operatorname{rot}\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k},\alpha}(\boldsymbol{r}) \tag{7.2.41}$$

---

17) たとえば，$\boldsymbol{k}=(0,0,k)$ なら，$\boldsymbol{e}^{(1)}(\boldsymbol{k})=(1,0,0)$, $\boldsymbol{e}^{(2)}(\boldsymbol{k})=(0,1,0)$ とでも選べばよい。一般の「斜め」を向いた $\boldsymbol{k}$ の場合，$\boldsymbol{e}^{(1)}(\boldsymbol{k})$, $\boldsymbol{e}^{(2)}(\boldsymbol{k})$ はこんな簡単にはならないが，ともかく二つの直交するベクトルがとれることは明らか。

18) 積分を計算してもいいが，$\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k},\alpha}(\boldsymbol{r})$ が $\partial^2/\partial x^2$, $\partial^2/\partial y^2$, $\partial^2/\partial z^2$ の固有関数であることを使うと，直交性はすぐにわかる。

19) 60 ページの脚注 13) を見よ。

がマクスウェル方程式 (7.2.1)–(7.2.4) の解になることがわかった。ただし，モードの時間変化を表す関数 $\varphi_{\boldsymbol{k},\alpha}(t)$ は，角振動数 $\omega(\boldsymbol{k})$ の調和振動子の運動方程式

$$\ddot{\varphi}_{\boldsymbol{k},\alpha}(t) = -\{\omega(\boldsymbol{k})\}^2\,\varphi_{\boldsymbol{k},\alpha}(t) \tag{7.2.42}$$

を満たす。

マクスウェル方程式が線形であることから，(7.2.41) を全てのモードについて重ね合わせた

$$\begin{aligned}\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) &= -\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0}}\sum_{\boldsymbol{k},\alpha}\dot{\varphi}_{\boldsymbol{k},\alpha}(t)\,\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k},\alpha}(\boldsymbol{r}),\\ \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t) &= \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0}}\sum_{\boldsymbol{k},\alpha}\varphi_{\boldsymbol{k},\alpha}(t)\,\mathrm{rot}\,\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k},\alpha}(\boldsymbol{r})\end{aligned} \tag{7.2.43}$$

も，解になっている。しかも，フーリエ級数で任意の（境界条件を満たす）ベクトル場を展開できるのだから，この形で，任意の初期条件に対応する解を表すことができる。つまり，(7.2.43) は，マクスウェル方程式の一般解である。解の時間依存を決めているのは，独立な調和振動子の運動方程式 (7.2.42) であるから，マクスウェル方程式で記述される電磁場が独立な古典的な調和振動子の集まりと等価であることが示された。

電磁場のエネルギー

運動方程式 (7.2.42) が調和振動子と同じであることを見たが，統計力学を進めるうえでは，エネルギーの観点からの同値性を示す必要がある。電磁気学で学んだように，電磁場 $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$, $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t)$ のもつ全エネルギーは，

$$\mathcal{E}(t) := \int_{[0,L]^3} d^3\boldsymbol{r}\left\{\frac{\varepsilon_0}{2}|\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)|^2 + \frac{1}{2\mu_0}|\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t)|^2\right\} \tag{7.2.44}$$

である。この表式は，もちろん，単なる「定義」などではない。物理においてエネルギーという以上は，運動エネルギー，熱エネルギーなど，他の形態のエネルギーと正確に定量的に移りあえる量なのである。それによって，統計力学でのエネルギーの特権的な扱いが正当化されるのだ。

電磁場のエネルギー (7.2.44) を，調和振動子の力学変数 $\varphi_{\boldsymbol{k},\alpha}(t)$ を使って書き直そう。まず，電場のエネルギーに (7.2.41) を代入し，正規直交関係 (7.2.40) を使うと，

$$\int_{[0,L]^3} d^3\boldsymbol{r}\,\frac{\varepsilon_0}{2}|\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)|^2$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{1}{2}\int_{[0,L]^3} d^3\boldsymbol{r}\Bigl(\sum_{\boldsymbol{k},\alpha}\dot{\varphi}_{\boldsymbol{k},\alpha}(t)\,\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k},\alpha}(\boldsymbol{r})\Bigr)\cdot\Bigl(\sum_{\boldsymbol{k}',\alpha'}\dot{\varphi}_{\boldsymbol{k}',\alpha'}(t)\,\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}',\alpha'}(\boldsymbol{r})\Bigr)\\
&= \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',\alpha,\alpha'}\dot{\varphi}_{\boldsymbol{k},\alpha}(t)\,\dot{\varphi}_{\boldsymbol{k}',\alpha'}(t)\int_{[0,L]^3} d^3\boldsymbol{r}\,\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k},\alpha}(\boldsymbol{r})\cdot\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}',\alpha'}(\boldsymbol{r})\\
&= \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',\alpha,\alpha'}\dot{\varphi}_{\boldsymbol{k},\alpha}(t)\,\dot{\varphi}_{\boldsymbol{k}',\alpha'}(t)\,\delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}\,\delta_{\alpha,\alpha'}\\
&= \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{k},\alpha}\{\dot{\varphi}_{\boldsymbol{k},\alpha}(t)\}^2
\end{aligned}
\tag{7.2.45}
$$

となり，運動エネルギーを思わせる形に整理できる。磁場のエネルギーについても同様に (7.2.41) を代入すると，

$$
\begin{aligned}
&\int_{[0,L]^3} d^3\boldsymbol{r}\,\frac{1}{2\mu_0}|\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t)|^2\\
&\quad= \frac{1}{2\varepsilon_0\mu_0}\int_{[0,L]^3} d^3\boldsymbol{r}\Bigl(\sum_{\boldsymbol{k},\alpha}\varphi_{\boldsymbol{k},\alpha}(t)\,\mathrm{rot}\,\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k},\alpha}(\boldsymbol{r})\Bigr)\\
&\qquad\cdot\Bigl(\sum_{\boldsymbol{k}',\alpha'}\varphi_{\boldsymbol{k}',\alpha'}(t)\,\mathrm{rot}\,\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}',\alpha'}(\boldsymbol{r})\Bigr)\\
&\quad= \frac{1}{2\varepsilon_0\mu_0}\sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',\alpha,\alpha'}\varphi_{\boldsymbol{k},\alpha}(t)\,\varphi_{\boldsymbol{k}',\alpha'}(t)\int_{[0,L]^3} d^3\boldsymbol{r}\,\mathrm{rot}\,\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k},\alpha}(\boldsymbol{r})\cdot\mathrm{rot}\,\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}',\alpha'}(\boldsymbol{r})
\end{aligned}
\tag{7.2.46}
$$

となる。ここで，ローテーションについて部分積分を行なうと，

$$
\int_{[0,L]^3} d^3\boldsymbol{r}\,\mathrm{rot}\,\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k},\alpha}(\boldsymbol{r})\cdot\mathrm{rot}\,\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}',\alpha'}(\boldsymbol{r}) = \int_{[0,L]^3} d^3\boldsymbol{r}\,\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k},\alpha}(\boldsymbol{r})\cdot\mathrm{rot}\,\mathrm{rot}\,\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}',\alpha'}(\boldsymbol{r})
\tag{7.2.47}
$$

という書き換えができる[20]。さらに，(7.2.20) と (7.2.23) から，

$$
\mathrm{rot}\,\mathrm{rot}\,\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}',\alpha'}(\boldsymbol{r}) = -\triangle\,\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}',\alpha'}(\boldsymbol{r}) = \frac{\{\omega(\boldsymbol{k})\}^2}{c^2}\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}',\alpha'}(\boldsymbol{r}) \tag{7.2.48}
$$

である。これらを (7.2.46) に戻し，(7.2.45) と同様に正規直交性を用いると，

$$
\int_{[0,L]^3} d^3\boldsymbol{r}\,\frac{1}{2\mu_0}|\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t)|^2 = \sum_{\boldsymbol{k},\alpha}\frac{\{\omega(\boldsymbol{k})\}^2}{2}\{\varphi_{\boldsymbol{k},\alpha}(t)\}^2 \tag{7.2.49}
$$

となることがわかる。(7.2.45), (7.2.49) をまとめれば，電磁場の全エネルギーは

---

20) こんな公式は知らないかもしれないが，x, y, z 積分を別個に扱って素直に計算してみれば，正しいことが確かめられる（ローテーションを完全反対称記号 ϵ_{ijk} で表現すると計算が速い）。また，固有モード $\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k},\alpha}(\boldsymbol{r})$ の具体形 (7.2.38)（あるいは，壁に垂直という条件）を使えば，部分積分の「おつり」の項が 0 になることもわかる。

$$\mathcal{E}(t)=\frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{k},\alpha}\Big(\{\dot{\varphi}_{\boldsymbol{k},\alpha}(t)\}^2+\{\omega(\boldsymbol{k})\}^2\{\varphi_{\boldsymbol{k},\alpha}(t)\}^2\Big) \tag{7.2.50}$$

のように，まさに独立な調和振動子の集団のエネルギーになる。ここでは，質量が 1 になるように力学変数を選んである。

こうして，マクスウェル方程式 (7.2.1)–(7.2.4) と調和振動子の集まりの対応は完全になった。ニュートン形式からハミルトン形式に移行したければ，正準座標 $\varphi_{\boldsymbol{k},\alpha}$ に対応する正準運動量を $\psi_{\boldsymbol{k},\alpha}=\dot{\varphi}_{\boldsymbol{k},\alpha}$ とし，(7.2.50) に対応させてハミルトニアン

$$H=\frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{k},\alpha}\Big({\psi_{\boldsymbol{k},\alpha}}^2+\{\omega(\boldsymbol{k})\}^2{\varphi_{\boldsymbol{k},\alpha}}^2\Big) \tag{7.2.51}$$

を定義すればよい。ここから得られるハミルトンの運動方程式は，もちろん，調和振動子の運動方程式 (7.2.42) そのものになる。

7-3 古典論の破綻

7-2-1 節にまとめた，電磁場と調和振動子の系の等価性を利用して，黒体輻射，つまり，電磁場の平衡状態の問題を議論しよう。

マクスウェル方程式が古典的な方程式だったことに対応し，ここでは，完全に古典力学的な調和振動子の集まりが現れた。よって，電磁場の平衡状態を議論するには，調和振動子の平衡状態の古典極限を使う必要がある。温度 T の平衡状態での古典的な調和振動子一つあたりのエネルギーの期待値は，(5.5.7) で求めたように，角振動数によらず $k_{\mathrm{B}}T$ に等しい。よって，求めるエネルギー密度 $u_T(\omega)$ は，(7.2.7) で定義した調和振動子の個数密度 $g(\omega)$ に $k_{\mathrm{B}}T$ をかけて，

$$u_T(\omega)=g(\omega)\,k_{\mathrm{B}}T=\frac{\omega^2}{\pi^2c^3}\,k_{\mathrm{B}}T \tag{7.3.1}$$

となる[21)]

(7.3.1) が，マクスウェルの電磁気学の理論と，ボルツマンらの古典的統計力学の理論を素直に組み合わせて得られる，キルヒホッフの出題に対する解答である。これは，$f(x)=\{k_{\mathrm{B}}/(\pi^2c^3)\}x^{-1}$ とおいてやれば，ヴィーンの法則 (7.1.10) を満たしている。また，すぐ後に 7-4-3 節で見るように，

21） もちろん，$u_T(\omega)$ の定義 (7.1.5) を，(7.2.11) を使って評価しても，同じ結果が得られる。

ω が小さい領域では，(7.3.1) は実験とよく一致している。(7.3.1) の $u_T(\omega)$ の関数形を**レイリー**[22]**・アインシュタイン・ジーンズ**[23]**の法則** (Rayleigh-Einstein-Jeans law) と呼ぶ[24]。

黒体輻射の表式をめぐる歴史は，物理の発展が一筋縄ではいかないことを示す好例なので，少し詳しく年代を書きとめておこう[25]。まず，1900 年の 6 月に，レイリーが (7.3.1) の比例係数を特定せずに $u_T(\omega) = A\,\omega^2\,T$ という関係を示した。レイリーは，われわれと同じ方針で，電磁場を調和振動子（彼は「エーテルの振動子」と呼んだ）の集まりととらえ，そこに統計力学を適用した。係数 A を正確に決定して (7.3.1) を最初に導いたのは，アインシュタインで，これは彼の 1905 年 3 月（出版は 6 月）の有名な光量子仮説の論文の最初の部分の内容である。ジーンズは，アインシュタインと独立に 6 月（出版は翌月）に正しい係数を出している[26]。係数 A の決定についてのアインシュタインと（レイリーと）ジーンズの仕事の日付が異常に近いのは，科学の歴史でよく見られる不思議な偶然の一つだ。一方，レイリーが最初の結果を出した 1900 年は，実は，プランクが最終的な輻射公式 (7.4.10) を提唱した年でもある。プランクの結果と，レイリー・アインシュタイン・ジーンズの結果の関わりについては，7-4-3 節で述べよう。

レイリー・アインシュタイン・ジーンズの法則 (7.3.1) は，前述のように，角振動数 ω が小さいところでは実験結果と一致する。しかし，ω が大きくなると，この表式は現実とは全く一致しない。実験結果と比べるまでもな

22） Lord Rayleigh (John William Strutt) (1842 –1919) イギリスの物理学者。“Lord” は名前ではなく，男爵の爵位を表す称号。日本語でもレイリー卿と書くことが多い。音響学，弾性波などをはじめとして，非常に幅広い業績がある。光の散乱についてのレイリー散乱，対流のレイリー数，弾性体のレイリー波など，多くの概念に名前を残している。アルゴンの発見などの業績で 1904 年にノーベル物理学賞。

23） Sir James Hopwood Jeans (1877–1946) イギリスの物理学者。天体関係の業績もある。

24） 通常は，なぜかアインシュタインの貢献が忘れられ，**レイリー・ジーンズの法則** (Rayleigh-Jeans law) と呼ばれる。もちろん，アインシュタインの場合，この程度の業績（といっても，これ一つで物理の歴史に名前が残る！）を忘れられたくらいでは，痛くも痒くもないわけだが。

25） 本文の以下の記述は主として [9] による。ところで，朝永振一郎：『量子力学 I』（みすず書房）は量子論の必然性をじっくりと語ってくれる名著だが，1 章に述べられている黒体輻射をめぐる「歴史」の記述は事実とは全く異なっている。朝永自身，歴史の記述は不正確だと注意しているのだが，それにしても創作の「歴史」を生き生きと語っているのはちょっと行きすぎのように思う。さらに，より困ったことに，（おそらくは）朝永の記述の受け売りで，誤った歴史を堂々と解説している文献や web ページが膨大にある。

26） 実は，同じ年の 5 月にレイリーが係数 A を計算し，8 倍の計算間違いをしている。ジーンズはこの間違いを訂正したのである。

く，黒体輻射の（単位体積あたりの）全エネルギーを計算すると，

$$\tilde{u}(T) := \int_0^\infty d\omega\, u_T(\omega) = \int_0^\infty d\omega\, \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_B T = \infty \tag{7.3.2}$$

と限りなく大きくなってしまうことから考えても，この表式はおかしい。あるいは，全エネルギーそのものは実測できないからというので，比熱を考えることにしても，

$$c(T) := \int_0^\infty d\omega\, \frac{du_T(\omega)}{dT} = \int_0^\infty d\omega\, \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_B = \infty \tag{7.3.3}$$

となり，やはり無限に大きくなってしまう。そもそも，古典的な調和振動子一つあたりの熱容量がボルツマン定数 k_B に等しいのだから，有限の体積の中に無限個の調和振動子がある系の比熱が無限大になるのは全く当たり前のことだ。

もし比熱が無限大の物理系があれば，いくらエネルギーを吸収・放出しても温度が全く変わらないはずだ。そうなれば，まわりにある全ての物質の温度は，この比熱無限大の系の温度と等しくならなければならない。レイリー・アインシュタイン・ジーンズの法則 (7.3.1) は，決して現実を正しく記述し得ないのだ。**電磁気学と古典統計力学という，十九世紀の物理学を代表する二つの重要な成果をごく素直に結び合わせたとき，これほどに現実から乖離（かいり）した結果が得られたことは驚くべきである。**

もちろん，レイリーも，アインシュタインも，ジーンズも，(7.3.1) が ω の小さい領域だけで正しい極限法則だろうということは認識している。では，なぜ ω が大きくなると正しい結果が得られないかという点については，それぞれの見解は異なっていた。レイリーは，角振動数が大きい領域ではエネルギー等分配則（調和振動子のエネルギーが $k_B T$ に等しいこと）が破れるのではないかと書いている（今からみれば，等分配則が破れるという事実は，正しい）。ジーンズは，角振動数の大きい電磁場のモードは，まだ平衡状態に緩和しきっていないので，平衡統計力学が適用できないのではないかと考えていたようだ（これは，結局，的を外していた）。アインシュタインの反応は，当然かもしれないが，信じがたいほどにシャープで的確だった。彼は，(7.3.1) が現実と一致しないことを見て「これらの原理（電磁気学と古典統計力学のこと）は波長が短く輻射の密度が小さいときには，完璧に破綻する」と明言する。そして，輻射の発生や伝播についての（破綻してしまった）モデルをいっさい使わず，ω が大きい領域でのヴィーン

の経験則[27]だけに基づいた熱力学的な考察によって，輻射の物理の新しい本質に一気に迫っていくのである。

7-4 量子論による黒体輻射の扱い

アインシュタインが 1905 年の論文で明らかにした輻射の物理の新しい本質とは，言うまでもなく，電磁場も量子論の原理に従うということである。プランクが量子論の本質を理解しないまま大胆なエネルギー量子の仮説を提出した 1900 年から，わずか五年後，量子論と呼べるものは何一つなかった時代である。アインシュタインは，プランクの議論を批判的に検討したうえで，全く別の角度から「振動数 ν（角振動数 ω）の光は $h\nu(=\hbar\omega)$ のエネルギーをもつ『光量子』の集まりである」という**光量子仮説** (light-quantum hypothesis) を打ち出したのだ[28]。

われわれは，幸いにも，量子力学が完全に整備された時代に生き，古典力学と量子力学が（簡単な場合にだが）どのように対応するかについても学んできた。その知識を活かして，電磁場を量子論的に扱い，そして，その平衡状態での性質を調べることにしよう。まず，7-4-1 節で電磁場の量子化について議論する。7-4-2 節で黒体輻射の全エネルギーについてのシュテファン・ボルツマンの法則を導く。7-4-3 節で最終的なプランクの輻射公式を導き，その意味を議論する。

27） 241 ページの脚注 12）を見よ。

28） このアインシュタインの 1905 年の論文は，私がこれまで読んだ中で，論理の飛躍がもっとも激しく，議論の展開がもっともアクロバティックで，そして，もっとも感動的なストーリー性をもった理論物理学の論文である。ヴィーンの経験則（241 ページの脚注 12）および (7.4.12)）に基づいて輻射場のエントロピーの体積依存性を計算し，それを理想気体のエントロピーの体積依存性と比較する，という，ちょっと聞いただけでは意味のわからない議論をするのだが，そこから，普通では想像もできないような理論的推測を経て，光のエネルギーは量子化されるという革命的な結論が得られるのだ。ごくわずかな実験的な証拠だけに基づき，きわめて限られた理論的知見だけを用い，信じがたいほどに大胆な推論を行ない，そして，（今日すべてが明らかになった目から見たとき）完璧に正しい方向に向かって大きな跳躍を行ない，人類の科学を新しい次元に導く様子はただただ圧巻である。アインシュタイン自身，この仕事が，彼の行なった唯一の真に革命的な業績であると考えていたという（つまり，相対論は「真の革命」ではないということ）[9]。

アインシュタインの光量子仮説の論文について，「光電効果のこれこれの性質を説明するため，アインシュタインは光がエネルギー量子の集まりだと仮定しました」といった解説をよく目にする。しかし光電効果のことなどは，論文の最後のほうに書いてあるだけで，脳みそが裏返るような理論的アクロバットが展開される論文の主要部分に比べれば，さして面白くはないのである（物理としては重要だが）。

7-4-1　電磁場の量子化

マクスウェルの方程式で記述される電磁場は，古典力学的な系である。この古典系に対応する量子力学の系が何かという問題を考えよう。この問題を，通常は電磁場の量子化[29]という。

単にマクスウェル方程式 (7.2.1)–(7.2.4) だけが与えられたなら，これに対応する量子論を見いだすのは難問であろう。しかし，7-2 節でじっくりと見たように，立方体状の領域の中の電磁場は，力学の問題として，独立な古典的な調和振動子の集まりと完全に等価だった。すると，**これらの調和振動子をすべて「量子化」して，量子的な調和振動子と読み替えてやれば，「量子化された電磁場」と等価な量子系が得られる**と考えるのが自然だろう[30]。あえて図式化すれば，

古典的な電磁場（マクスウェル方程式）　←等価→　古典的な調和振動子の集まり

↓「量子化」

量子化された電磁場　←等価→　量子的な調和振動子の集まり

ということである。

この「量子化」の手続きを採用すれば，**量子化された電磁場は，互いに独立な量子力学的な調和振動子の集まりと等価であり**，(7.2.5) の形の波数ベクトル $\boldsymbol{k}$ の各々に対して，角振動数が $\omega(\boldsymbol{k}) = c\,|\boldsymbol{k}|$ の調和振動子が二つずつ対応することになる。そうなると，角振動数 ω のモードに対応する電磁場のエネルギーは，もはや連続的には変化できず，$\hbar\omega = h\nu$ を単位にして，「とびとびに」変化することになる。これは，アインシュタインが 1905 年の論文で全く別の方向から示した事実（光量子仮説）に他ならない。

これがわかれば，あとは独立な調和振動子の統計力学を使うだけだ。だが，先に進む前に，せっかくだから電磁場の「量子化」について，もう少しだけ見ておこう[31]。調和振動子の運動方程式 (7.2.42) に最もはっきり現れているように，力学変数 $\varphi_{\boldsymbol{k},\alpha}(t)$ で記述すると，マクスウェル方程式は，独立な調和振動子の集まりになる。さらに電磁場のエネルギーの表式 (7.2.50)

29） 218 ページの脚注 25）を見よ。

30） 自然だからといってそれが唯一可能な電磁場の量子化だとは断言できない。結局は，このように考えて理論を進めたところ実験結果と一致したから，これで正しいことが確実になったのである。

31） 早く黒体輻射についての結果を知りたい読者は，7-4-3 節にとんでかまわない。

からわかるように，この変数に正準共役な運動量は $\psi_{\boldsymbol{k},\alpha}=\dot{\varphi}_{\boldsymbol{k},\alpha}$ である。各々の $\boldsymbol{k}$ と α に，正準共役な座標と運動量の組 $\varphi_{\boldsymbol{k},\alpha}$, $\psi_{\boldsymbol{k},\alpha}$ が対応している。これらの変数で表した電磁場のエネルギー (7.2.51) は，まさに，調和振動子のハミルトニアンの形をしている。

ここまでお膳立て（ぜんだ）が整えば,「量子化」は容易（たやす）い。各々の $\boldsymbol{k}$, α に対して，自己共役演算子 $\hat{\varphi}_{\boldsymbol{k},\alpha}$ と $\hat{\psi}_{\boldsymbol{k},\alpha}$ を用意する。これらが，それぞれ，位置と運動量の演算子の役割を果たす。連成振動の (6.2.42) や (6.3.21) にならって，これらの演算子は，すべての $\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',\alpha,\alpha'$ について，正準交換関係

$$[\hat{\varphi}_{\boldsymbol{k},\alpha},\hat{\varphi}_{\boldsymbol{k}',\alpha'}]=0,\quad [\hat{\psi}_{\boldsymbol{k},\alpha},\hat{\psi}_{\boldsymbol{k}',\alpha'}]=0,\quad [\hat{\varphi}_{\boldsymbol{k},\alpha},\hat{\psi}_{\boldsymbol{k}',\alpha'}]=i\hbar\,\delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}\,\delta_{\alpha,\alpha'} \tag{7.4.1}$$

を満たすとする[32]。そして，量子力学のハミルトニアン $\hat{H}$ は，(7.2.51) での座標と運動量をそのまま対応する演算子におきかえて，

$$\hat{H}=\frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{k},\alpha}\Big(\{\hat{\psi}_{\boldsymbol{k},\alpha}\}^2+\{\omega(\boldsymbol{k})\}^2\{\hat{\varphi}_{\boldsymbol{k},\alpha}\}^2\Big) \tag{7.4.2}$$

としたものにとればよい[33]。

古典論では，マクスウェル方程式で記述される電磁場 $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$, $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t)$ は，(7.2.43) によって，基準座標 $\varphi_{\boldsymbol{k},\alpha}(t)$, $\dot{\varphi}_{\boldsymbol{k},\alpha}(t)$ と結ばれていた。この関係を素直に拡張すれば，量子論では，電場も磁場も自己共役演算子であり，座標演算子 $\hat{\varphi}_{\boldsymbol{k},\alpha}$，運動量演算子 $\hat{\psi}_{\boldsymbol{k},\alpha}$ と

$$\hat{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r})=-\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0}}\sum_{\boldsymbol{k},\alpha}\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k},\alpha}(\boldsymbol{r})\,\hat{\psi}_{\boldsymbol{k},\alpha},\quad \hat{\boldsymbol{B}}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0}}\sum_{\boldsymbol{k},\alpha}\mathrm{rot}\,\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k},\alpha}(\boldsymbol{r})\,\hat{\varphi}_{\boldsymbol{k},\alpha} \tag{7.4.3}$$

という関係で結ばれるということになる。(7.4.1) のように，演算子 $\hat{\varphi}_{\boldsymbol{k},\alpha}$ と $\hat{\psi}_{\boldsymbol{k},\alpha}$ は互いに交換しない。よって，(7.4.3) は，**電場と磁場が互いに交換しないこと，つまり，これらの場が不確定性関係を満たさなくてはならない**ことを示唆している。実際，現代の量子光学 (quantum optics) という分野では，このような不確定性が実験的に観測，制御できるようになっている。理論的な側面からいえば，われわれは，**場の量子論**あるいは**量子場の理論** (quantum field theory) と呼ばれる理論形式の入り口までやってき

32）**進んだ注**：245 ページの脚注 14）で述べたことからわかるように，これはクーロンゲージを使った電磁場の量子化に対応する。詳しくは, W. Heitler : *The Quantum Theory of Radiation* (Clarendon Press, 1954) などを参照。

33）ただし，すぐ後で見るように，このままでは基底エネルギーが無限大になってしまうので，無限大の定数を引き算する「くりこみ」が必要である。

たことになる。ただし，ここでは，こういった点に深入りはせず，われわれの課題である黒体輻射の問題に戻ろう[34]。

7-4-2 全エネルギーの期待値——シュテファン・ボルツマンの法則

前節で見たように,「量子化された電磁場」は，独立な量子力学的な調和振動子の集まりと等価である。よって，量子的な電磁場の平衡状態での全エネルギーの期待値は，各々の調和振動子のエネルギーの期待値の総和になるはずだ。角振動数が ω の量子的な調和振動子の平衡状態でのエネルギーの期待値は，(5.5.5) で求めたように，

$$\langle \hat{H}_\omega \rangle_\beta^{\mathrm{can}} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1} \tag{7.4.4}$$

だった（$\hat{H}_\omega$ は角振動数 ω の調和振動子一つのハミルトニアン）。これをそのまますべての調和振動子について足し上げると，(7.2.8), (7.2.11) より，全系の（体積あたりの）エネルギーの期待値は，

$$\begin{aligned}\frac{\langle \hat{H} \rangle_\beta^{\mathrm{can}}}{V} &= \frac{1}{V}\sum_{\text{全ての調和振動子}} \left\{\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\right\} \\ &= \int_0^\infty d\omega\, g(\omega) \left\{\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\right\}\end{aligned} \tag{7.4.5}$$

となる。しかし，調和振動子の個数密度 $g(\omega)$ の具体形 (7.2.7) を見るまでもなく，$\hbar\omega/2$ の部分の積分は発散してしまう。

せっかく量子化したのに，けっきょく全エネルギーの期待値の発散は消えなかった。ただし，発散したのは，温度によらない定数 $\hbar\omega/2$ の和だったことに注意しよう。一般に，エネルギーの絶対的な値に物理的な意味はなく，実測可能で物理的に意味をもつのはエネルギーの差だとされる。実際，実験で測定できる量である比熱は，エネルギーの基準点をずらしても変化しない。そこで，各々の調和振動子について，エネルギーの基準点を $\hbar\omega/2$ だけずらし，新たなハミルトニアンを

$$\hat{H}'_\omega := \hat{H}_\omega - \frac{\hbar\omega}{2} \tag{7.4.6}$$

と定義しよう。このハミルトニアンの平衡状態での期待値は，$\langle \hat{H}'_\omega \rangle_\beta^{\mathrm{can}} = \hbar\omega/(e^{\beta\hbar\omega}-1)$ であり，これをすべての調和振動子について足した

34） 10 章で，量子化された電磁場と光子との関連を扱う際，場の量子論という視点について，もう少しだけ議論する。

$$\tilde{u}(T) := \frac{\langle \hat{H}' \rangle_\beta^{\mathrm{can}}}{V} = \int_0^\infty d\omega\, g(\omega)\, \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \tag{7.4.7}$$

は有限になりうる（というより，(7.4.9) のように有限になる）。

素直な全エネルギーの期待値 (7.4.5) から，再定義した全エネルギーの期待値 (7.4.7) を得るために，「無限大の定数の引き算」が必要だったことに注意しよう。これは，場の量子論における「くりこみ[35)]」(renormalization) のもっとも簡単な場合にあたる。実測と一致する有限の答えを得るために必須の操作なのだが，決して気持ちのよい議論ではない。今は大きさや形状の変わらない領域内の電磁場を考察しているので，「無限大の定数の引き算」が物理的な影響を生む心配はない。しかし，電磁場が閉じ込められている領域の大きさや形状が変わると，それに応じて「無限大の定数」が変化する。それによって観測可能な力が生じるとされている。これを，**カシミール[36)]効果** (Casimir effect) と呼ぶ。そういう微妙な「くりこみ」の操作が行なわれたことを踏まえつつも，全エネルギーの表式 (7.4.7) に，調和振動子の個数密度 $g(\omega)$ の具体形 (7.2.7) を代入すれば，

$$\tilde{u}(T) = \int_0^\infty d\omega\, \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3 (e^{\beta\hbar\omega} - 1)} = \frac{1}{\pi^2 c^3 \hbar^3 \beta^4} \int_0^\infty dx\, \frac{x^3}{e^x - 1} \tag{7.4.8}$$

となる。もちろん，積分の中で $x = \beta\hbar\omega$ と変数変換した。(6.4.25) にも書いたように，この定積分は $\pi^4/15$ に等しいので，最終的に，

$$\tilde{u}(T) = \frac{\pi^2 {k_{\mathrm{B}}}^4}{15\, c^3\, \hbar^3}\, T^4 \tag{7.4.9}$$

のように，T^4 に比例する量が得られる。これは，まさにシュテファン・ボルツマンの法則 (7.1.9) である。熱力学でエレガントに証明された関係式を（再）導出するために，電磁場の量子化と真空のエネルギーの「くりこみ」が必要だったことは驚きに値する。もちろん，ミクロの物理を総動員したことで，熱力学では絶対に決められなかった比例係数が完全に定まったことは本質的に重要である。シュテファンが実験によって決定した (7.1.9) の

35）場の量子論においては，物理的に自然なモデルに基づいて，物理的に有限になるべき量を計算したとき，無限に大きい答えが得られるということがしばしば生じる。その際，モデルの定義を巧みに調整して，有限の答えを出すための計算の手法を「くりこみ」と呼ぶ。はじめ，「くりこみ」は，その場しのぎの技術的な計算法だとみなされていたようだが，連続時空の場の量子論の数学的な本質が明らかになってきた今日では，「くりこみ」が（少なくとも概念的には）自然でかつ物理的に不可欠な操作であることがわかっている。ただし，今日でも，場の量子論が本質的に難しいという事情に変わりはない。

36）Hendrik Casimir (1909–2000) オランダの物理学者。パウリの助手をつとめた。1948 年にカシミール効果を提唱した。

比例係数 a には，ボルツマン定数とプランク定数という，ミクロな世界を特徴づける二つの普遍定数が含まれていたのだ。

古典論では発散してしまったエネルギー $\tilde{u}(T)$ が量子論では有限になり T^4 に比例するメカニズムは，低温での結晶の比熱が T^3 に比例するメカニズムと本質的に同じと考えてよい（6-4-2 節を見よ）。古典論では，無限個の調和振動子のすべてが「生きて」いたため，エネルギーも比熱も無限大という非物理的な結果が得られたのである。量子論の場合には，5-5 節で見たように，$\hbar\omega \gtrsim kT$ を満たすような振動子は「凍って」しまい比熱には全く寄与しない（そして，「くりこみ」の後には，エネルギーはゼロになる）。「生きていて」比熱に寄与する（そして，「くりこみ」の後にも正のエネルギーをもちうる）のは，$\hbar\omega \lesssim kT$ を満たす振動子たちだが，これは無限個の振動子の中の有限個にすぎない。こうして，エネルギー準位が $\hbar\omega$ の間隔をもつという，量子的な調和振動子の本質的な性質のために，古典理論を破綻に導いた発散が回避されるのである。

7-4-3 プランクの輻射公式

プランクの輻射公式とその性質

全エネルギーについて実験的に検証されたシュテファン・ボルツマンの法則が再現されることを見たので，いよいよキルヒホッフの問題について議論しよう。

レイリー・アインシュタイン・ジーンズの法則 (7.3.1) の導出と同様に，個々の振動子のエネルギーの期待値に，振動子の個数密度 $g(\omega)$ をかければ，輻射のエネルギー密度 $u_T(\omega)$ が得られる。角振動数が ω の調和振動子の（「くりこみ」の後での）エネルギーの期待値が $\hbar\omega/(e^{\beta\hbar\omega}-1)$ だから，

$$u_T(\omega) = g(\omega)\,\frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1} = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\,\frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/(kT)}-1} \tag{7.4.10}$$

となる。これが，黒体輻射についてのキルヒホッフの出題への最終的な解答である。この表式は，角振動数と温度の全領域で，実験結果と正確に一致することが確かめられている。(7.4.10) は，**プランク**[37]**分布** (Planck distribution)，**プランクの輻射公式** (Planck's radiation formula) あるいは**プランクの法則** (Planck's law) と呼ばれている。

37） 58 ページの脚注 8）を見よ。

角振動数が小さい，あるいは，温度が高い $\beta\hbar\omega \ll 1$ の領域では $e^{\beta\hbar\omega} \simeq 1 + \beta\hbar\omega$ とできるので，プランク分布 (7.4.10) は，

$$u_T(\omega) \simeq g(\omega)\,\beta^{-1} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}\,kT \tag{7.4.11}$$

となる。当然だが，レイリー・アインシュタイン・ジーンズの法則 (7.3.1) が再現される。角振動数が大きい，あるいは，温度が低い $\beta\hbar\omega \gg 1$ の領域では $e^{\beta\hbar\omega} - 1 \simeq e^{\beta\hbar\omega}$ なので，プランク分布 (7.4.10) は，

$$u_T(\omega) \simeq \frac{\hbar\,\omega^3}{\pi^2 c^3}\,e^{-\hbar\omega/(kT)} \tag{7.4.12}$$

と近似される。これは，241 ページの脚注 12) で述べたヴィーンの経験則そのものである。

温度 T を一定にして角振動数 ω を変化させたときのプランク分布 (7.4.10) のふるまいを図 7.4 に示した。$u_T(\omega)$ は，$\hbar\omega\beta \simeq 2.82$ となる ω で最大値をとる。

プランク分布が温度で決まる角振動数でピークをもつのは，はじめに 7-1 節で議論した「温度だけで光の色が決まる」という現象を考えると，きわめて自然なことだ。ピークを与える角振動数が $\omega \simeq (2.82/\hbar)kT$ だということは，物体の温度が高くなるほど，特徴的な角振動数が大きくなる，つまり，電磁波の波長が短くなることを意味している（ただし問題 7.1 を見よ）。これは，ほどほどに高温の物体は可視光よりも赤外線を発し，温度

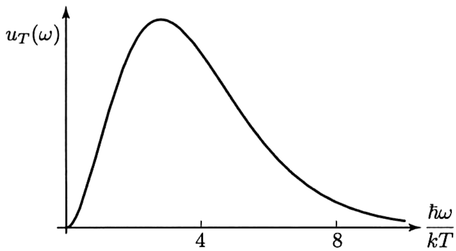


図 7.4　プランク分布 (7.4.10) の概形。温度 T を一定にして ω を変化させたときの $u_T(\omega)$ を描いた。$\omega \ll (\beta\hbar)^{-1}$ の領域では，$u_T(\omega) \simeq (\pi^2 c^3 \beta)^{-1}\omega^2$ のように ω^2 に比例して立ち上がる。$\omega \gg (\beta\hbar)^{-1}$ の領域では，$u_T(\omega) \simeq \{\hbar\omega^3/(\pi^2 c^3)\}e^{-\beta\hbar\omega}$ のように指数的に減衰する。これらの領域のあいだの $\hbar\omega\beta \simeq 2.82$ となる ω で $u_T(\omega)$ は最大値をとる。

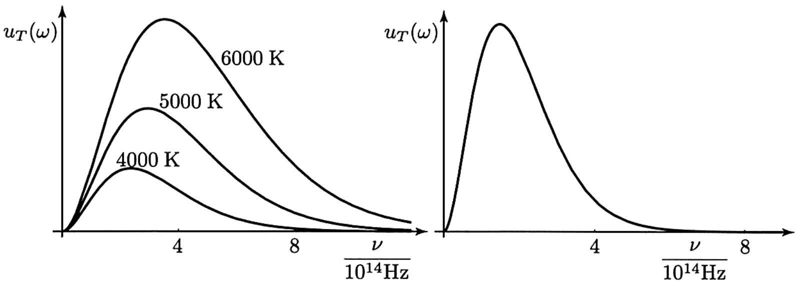


図 7.5 いくつかの温度で，プランク分布 (7.4.10) を電磁波の振動数 $\nu = \omega/(2\pi)$ の関数として具体的にプロットした。特に可視光のおおよその範囲である 4×10^{14} Hz $\sim 8 \times 10^{14}$ Hz を横軸に明示した。左図は，4000 K, 5000 K, 6000 K の三つの温度のプランク分布を同じスケールで描いたもの。4000 K の黒体輻射では，可視光の振動数が低い成分（つまり長波長の成分）ばかりが大きい。低振動数は赤なので，これは，われわれには赤い光に見える。6000 K の黒体輻射は，可視光の全範囲でかなりの強度をもっている。太陽の表面温度がほぼ 6000 K なので，これが，われわれが「白色」と感じる光である。右図は，白熱電球のフィラメントの典型的な温度である 2500 K の黒体輻射。白熱電球から発生する電磁波のほとんどは，われわれの目に見えない赤外光だということ（つまり，白熱電球というのは，大いに効率の悪いものであること）がわかるだろう。白熱電球の下に手をかざすと非常に熱く感じるのは，このためである。

が上がるにつれて赤から白へと黒体輻射による発光の色が変化していくこととつじつまが合っている。図 7.5 に，いくつかの具体的な温度でのプランク分布を振動数 ν の関数としてプロットしたものを示す。だいたい数千度での黒体輻射が可視光を多く含む電磁波を発することがわかる。これは，もちろん，6000K の黒体輻射に近い太陽光のもとでわれわれが視覚を進化させたからである。

輻射公式と光量子をめぐる簡単な歴史

プランクは，長年，黒体輻射の研究を続けていたので，ヴィーンの経験則 (7.4.12) が理論的にも美しく，また，ω が大きい領域では実験とよく一致することを知っていた。さらに，プランクが所属していたベルリン大学で ω の小さい領域での黒体輻射の振動数分布について新しい実験データが得られ，彼はそれにいち早く接することができた。そして，ω が小さいと

き $u_T(\omega)$ が ω^2 に比例して立ち上がることを確信すると，それをヴィーンの経験則 (7.4.12) とつなぐような関数形を模索し，最終的な解答であるプランク分布 (7.4.10) に到達したと推測されている。実は，その直前に，レイリー卿が，レイリー・アインシュタイン・ジーンズの法則 (7.3.1)（の係数が定まらないバージョン）を報告していたのだが（1900 年 6 月），プランクは，その結果（および理論的根拠）を知らなかったようである。

実験結果に導かれて正しい黒体輻射の表式 (7.4.10) を見いだしたプランクは，この結果を何らかの理論によって導出することを試みた。その結果，「振動子のエネルギーは，$h\nu(=\hbar\omega)$ を単位にしてとびとびに変化する」という量子仮説を導入し，それに基づく統計力学的な考察からプランク分布 (7.4.10) が得られることを示した。プランクがこの考察を発表したのが，1900 年の 12 月だった。十九世紀の最後の年がまさに過ぎ去ろうとするとき，自然界の新しい基本定数 h が導入され，量子の世界への扉が開かれたのである。このプランクの業績が偉大であることに議論の余地はない。しかし，だからといってプランクが量子論の本質を完全に洞察していたと考えるのは大きな誤りである[38)]。実際，プランクは古典物理学の信奉者であり，この仕事をしたときも，またそれ以降も，電磁場はマクスウェル方程式で厳密に記述できるという強い信念をもっていた。「量子化」というのは，電磁場の性質の変更ではなく，電磁場と物質とのあいだの相互作用の様子を変更することだとプランクは考えていたのである[39)]。

プランクの議論を批判的に検討し，電磁場を光量子の集まりとしてとらえるべきだという結論を全く別の角度から導いたのは，前述のように，ア

38）プランクが電磁場の量子化について正しいビジョンをもっていたような書き方をしている解説や教科書は非常に多い。それは単なる誤りなのだが，その背景には「大河ドラマ的歴史観」とでもよぶべき安直な思想があるように思う（「ホイッグ史観」とは微妙に違う）。つまり（NHK の大河ドラマの主人公や主要登場人物のような）「偉い人」は万事についてずっと先を見通した「正しい」考えを抱いているという思想だ。しかし，科学にしろ政治にしろ，現実の歴史が混迷しながら進んでいくなかでは，もっとも聡明で洞察力に富む人々でさえもが，様々な混乱に陥り（後々から見れば）誤りをおかすのものなのだ。顕著な例として，時代はさらにさかのぼるが，ガリレオ・ガリレイが遠隔力の考えを全く認めず，「潮の満ち干の原因は月の引力だ」とする説をナンセンスと断じたことを挙げておこう。

39）プランクの 1900 年の論文には，電磁場だけでなく，電磁場と相互作用する（物質的な）振動子が登場する。この物質的な振動子の平衡状態について，かなり強引な仮定（今から見れば，量子力学的な調和振動子の平衡状態を扱ったことになっている）を設けることで，プランクは正しい輻射公式を導いている。おそらくは，正しいと確信していたプランク分布 (7.4.10) が導かれるように「逆算」してこのような仮定を得たのだろうと言われている。今日の視点に立てば，プランクの 1900 年の論文は，混乱した理由づけから正しい結果を導いたものと位置づけるべきなのだ。

インシュタインである。プランク定数があらわに書き下されたのは 1900 年だったが，その本当の物理的意味が明らかにされたのは，アインシュタインが光量子仮説の論文を書いた 1905 年だと言っていいだろう。しかし，プランクをはじめとした多くの指導的な物理学者たちは，光量子仮説こそが進むべき正しい方向だということをすぐには理解できなかった。電磁場の本性そのものを変更するというのは，それほどに大胆なアイディアだったのである。最終的に，実験，理論の両側面からの証拠が固まり，人々が光量子仮説を受け入れるのは 1920 年代の初頭である[40)]。

宇宙背景輻射

プランク分布 (7.4.10) は，黒体輻射のあるところ，つまり有限温度の物質と電磁波の平衡が達成されるところで普遍的に観測される。とりわけ興味深い例は，以下に述べる宇宙背景輻射である。

1964 年，アメリカのベル研究所のペンジアス[41)]とウィルソン[42)]は，新しい高感度のアンテナを使ってわれわれの銀河からくる電波を測定しようとしていたとき，予期しなかった電磁波のノイズを観測した。彼らが観測したのは，波長が十センチ程度のマイクロ波のノイズで，それは季節や時間を問わず，宇宙空間のあらゆる方向から等方的にやってくるようであった。星も銀河もない領域からも一様にやってくることから，この電磁波は，**宇宙背景輻射** (cosmic background radiation)，あるいは，単に**背景輻射**と呼ばれる。その後のより精密な観測，特に，近年の人工衛星を用いた観測により，宇宙背景輻射は，実際に宇宙空間のあらゆる方向からほぼ等方的に地球に降り注いでおり，しかも，その周波数分布は約 2.73 K のプランク分布ときわめて高い精度で一致することが明らかにされた[43)]。

40） アインシュタインは 1922 年に「光電効果の発見」に関してノーベル賞を受けている。彼のノーベル賞がこれ一つというのも奇妙な話だが，彼の場合は賞を取っているから偉いといったレベルを遙かに凌駕している。

41） Arno Allan Penzias (1933–) アメリカの物理学者。1978 年にノーベル物理学賞。

42） Robert Woodrow Wilson (1936–) アメリカの物理学者。1978 年にノーベル物理学賞。

43） 地上での観測では，大気に吸収されてしまう赤外線領域の電磁波のデータが全く得られず，プランク分布が右上がりになっていく ω の小さな領域しか観測されなかった。人工衛星での観測ができるようになり，今では，$\hbar\omega/(kT)$ が 0.5 程度から 8 程度までの広い領域のデータが得られ，プランク分布（図 7.4）のほぼ全景が見えるようになった。データの精度は非常に良く，各々の角振動数の輻射の強度を全角度方向についての平均した値を図 7.4 のグラフ上にプロットすると，すべてのデータ点（とエラーバー）が印刷した曲線の幅の中に入ってしまって，理論曲線からのずれが全く見えないほどである。輻射の実測データで，これほどの精度でプランク分布と一致するものは，他にはない。この観測は 2006 年のノーベル物

この観測事実を馬鹿正直に解釈すると，星々が広がっているよりも先の遠い宇宙には 2.73 K の大きな物体がある，つまり，われわれの宇宙は，はるか彼方にある 2.73 K の壁にぐるりと囲まれている，ということになってしまいそうだ。もちろん，これは物理学者の標準の考えではない。現代の宇宙論による標準的な解釈は以下のとおりだ。

われわれの宇宙は今から約 137 億年前に非常に小さなサイズで誕生し，それ以降，膨張を続けている。宇宙の誕生直後の，膨張のきわめて激しい特異的な状況を，ビッグバン (Big Bang) と呼んでいる。誕生後すぐの宇宙は，小さく高密度・高エネルギーだっただけでなく，物理法則も今日とは違っていた。誕生から百分の一秒もたつと，今日と同じ物理法則が支配し，同じような素粒子から成り立つ世界に落ち着いたと考えられている。誕生から約三分後には，ヘリウム原子核も合成され，宇宙の「登場人物」は，陽子（つまり，水素の原子核），ヘリウム原子核，電子，そして電磁波（光子）という，われわれにもお馴染みの粒子たちになる。ただし，宇宙はきわめて高温だったので，水素原子やヘリウム原子は作られず，これら原子核と電子がバラバラに飛び回るプラズマ状態になっていた。電磁波（光子）は電子に当たると強く散乱されるので，このようなプラズマ状態の宇宙では，電磁波は長い距離を自由に飛ぶことはできなかった。ある程度の距離を飛ぶと電子に散乱され，また，ある程度飛ぶと電子に散乱され，ということをくり返すので，電磁波はまわりの物質と頻繁にエネルギーのやりとりをし，その結果，物質（電子，陽子，ヘリウム原子核）と電磁波が平衡状態に達していたと考えられる。特に，電磁波の角振動数の分布は，その時点での宇宙全体の温度に対応するプランク分布だったはずだ。

時間がたち宇宙が膨張するにつれ，宇宙全体の温度が下がっていった。そして，誕生から約 38 万年後，温度が約 3000 K 以下になると，それまで電離していた水素，ヘリウムの原子核と電子が結合し，電気的に中性な水素原子とヘリウム原子の形で存在するようになった。宇宙全体は電気的に中性なので，これまで宇宙を飛び回っていた自由な電子はこれに伴って姿を消すことになる。このような物質側の変化は，電磁波にとっても大きな変化だった。これまで電磁波は頻繁に自由電子に散乱されていたのだが，電子たちが原子の中に落ち着いてしまったので，もはや強い散乱を受ける相

理学賞の対象になった。

手がいなくなってしまった。この時点以降，宇宙は「透明」になり，電磁波（光子）は（よほど運が悪くて物質に自ら飛び込まない限りは）誰にもさえぎられたり散乱されたりすることなく，宇宙空間を延々と伝わっていくことができるようになったのだ。この，誕生から 38 万年後の原子の形成を「宇宙の晴れ上がり」と呼んでいる。

「晴れ上がり」直前の宇宙では電磁波のエネルギー分布は約 3000 K に対応するプランク分布に従っていた。そして，「晴れ上がり」が起きると，電磁波と物質との相互作用がなくなり，電磁波はその状態を変えることなく，（マクスウェル方程式に従って）宇宙空間を飛び続けていくことになる。そして，ほぼ 137 億年のあいだ宇宙を飛び続け，ついに，（運悪くも）地球のアンテナにキャッチされたのが，観測された宇宙背景輻射なのである。

電磁波の状態が「晴れ上がり」の頃と変わらないといっても，宇宙が膨張しているため，ドップラー[44]効果により電磁波の角振動数は低振動数側に大きくシフトする。これによって電磁波の角振動数分布がどう変化するかを少し詳しく見ておこう。空間的に一様等方な宇宙が（長さで言って）A 倍に膨張したとすると，もともと ω だった電磁波の角振動数がドップラー効果により ω/A になることが知られている（この節の最後で導く）。よって，単一の光子（電磁波のモード）のエネルギーは $1/A$ になる。さて，現在の宇宙で，体積 V の領域の中の，角振動数が ω と $\omega+\Delta\omega$ の間にある光子（電磁波）を考えよう。これらは，「晴れ上がり」の時期の宇宙での，体積 V/A^3 の領域の中の角振動数が $A\omega$ と $A\omega+A\,\Delta\omega$ の間の電磁波に相当する。後者の全エネルギーは，プランク分布を使って

$$\frac{V}{A^3}\,u_T(A\omega)\,A\,\Delta\omega = A\,V\,\frac{\hbar}{\pi^2\,c^3}\,\frac{\omega^3\,\Delta\omega}{e^{\hbar\omega A/(kT)}-1} \tag{7.4.13}$$

と書ける（「晴れ上がり」のときの宇宙の温度を T と書いた）。このエネルギーが，$1/A$ 倍されるから，はじめに考えた，現在の宇宙で体積 V の領域の中の角振動数が ω と $\omega+\Delta\omega$ の間にある電磁波の全エネルギーは，

$$V\,\frac{\hbar}{\pi^2\,c^3}\,\frac{\omega^3\,\Delta\omega}{e^{\hbar A\omega/(kT)}-1} = V\,u_{T/A}(\omega)\,\Delta\omega \tag{7.4.14}$$

となる。

すなわち，温度が T から T/A に変わっただけで，完全なプランク分布

44） Christian Andreas Doppler (1803–1853) オーストリアの物理学者。音響と光学の双方についてドップラー効果を見いだした。

が得られるのだ[45)]。このために，もともと 3000 K に相当していた分布が，2.73 K の分布として観測されるのである。「晴れ上がり」の時期と比べると，宇宙は $A \sim 3000/2.73 \sim 1000$ 倍程度に膨張したことになる。

まとめれば，2.73 K のプランク分布に相当する宇宙背景輻射は，「宇宙の晴れ上がり」の直前に物質と平衡にあった電磁場そのものなのである。宇宙背景輻射の振動数分布がみごとにプランク分布に一致するという観測事実は[46)]，今から 137 億年前の宇宙にも平衡統計力学が適用できることを強く示唆している。人類が地上で見いだし発展させてきた統計力学が，これほどまでに普遍的な適用範囲をもっていることは，驚きを通りこして，圧巻である。人類が統計力学を適用して観察事実を解析した物理系のなかで，宇宙背景輻射が最も古く，最も遠方にあることは言うまでもあるまい[47)]。

宇宙膨張によるドップラー効果の導出：さいごに，上で用いた「宇宙が A 倍に膨張すると，ω だった電磁波の角振動数が ω/A になる」という事実を導出しておこう。このためには一般相対性理論が必要だが，実際には大した知識を使わず簡単に導ける。

簡単のため，ある時刻 t における宇宙は半径 $a(t)$ の三次元球面[48)]だとする（任意の一様等方な宇宙への拡張は自明）。半径 $a(t)$ の時間変化はアインシュタイン方程式の解として決まるが，ここではその詳細を知る必要はない。任意の時刻 t での宇宙を $1/a(t)$ 倍にスケール変換して，半径 1 の三次元球面に対応させることができる。これからは，宇宙空間での位置や距離を表すときには，対応する半径 1 の三次元球面上での位置や距離を用い

45）これは，宇宙全体が断熱準静的に A 倍に膨張した場合に得られる電磁場のエネルギー分布と等しい。これは（おそらくは）単なる偶然と思われる。真に重要なのは，一般相対性理論の宇宙モデルを使って，「晴れ上がり」の際にプランク分布をしていた電磁波が，現在，どのような姿で観測されるかが定量的に計算できるという点だ。

46）宇宙論の観点からいえば，背景輻射の存在はビッグバンのシナリオを支えるもっとも強い証拠である。もちろん，これが唯一の証拠ではなく，遠くの星の赤方偏移や，現在の宇宙での元素の組成など，多くの証拠がビッグバンの考えを裏づけている。

47）光の速さが有限だから，遠くの宇宙を見るほど，古い時代の宇宙の姿を知ることができる。そして，もっとも遠くに見えるのが背景輻射なのである。「晴れ上がり」よりも前の宇宙は不透明だったから，背景輻射よりも遠くの宇宙は不透明で，もはや電磁波を使って観測することはできない。これが電磁波によって過去を知ることのできる限界である。

ただし，宇宙に打ち上げた重力波アンテナを使って過去の宇宙の様子を「見よう」という計画がある。電磁波にとって不透明な宇宙でも重力波にとっては透明なので，これによって「晴れ上がり」以前の宇宙の様子を知りうる可能性がある。

48）(x_1, x_2, x_3, x_4) を四次元ユークリッド空間の座標とするとき，$\sqrt{(x_1)^2 + (x_2)^2 + (x_3)^2 + (x_4)^2} = a(t)$ を満たす点の集まりのこと。

る。こうすると，宇宙が膨張しても，各々の銀河はほぼ同じ「位置」を保つことになる[49]。われわれの用いる距離は現実の物理的な距離の $1/a(t)$ 倍なので，それに対応して，時刻 t での光速は $c/a(t)$ となる。ここでの考察で必要なのは，この事実だけである[50]。

時間の原点を適当にずらし，「晴れ上がり」の時刻を $t=0$ とし，現在を $t=T$ とする。「晴れ上がり」の瞬間に宇宙のある一点を出発した光が，現在までのあいだに（われわれの座標で）進む距離は，光速が $c/a(t)$ のように時間に依存することに注意すれば，$\int_0^T dt\,\{c/a(t)\}$ となる。最初の一点からこれだけ離れたところに終着点（地球）がある。ドップラー効果を見るため，今度は $t=\Delta t$ に最初と同じ一点を出発した光が，先ほどと同じ終着点に到達する時刻を $t=T+\Delta T$ とする。最初の一点と終着点との距離は（われわれの座標では）一定なので，

$$\int_0^T dt\,\frac{c}{a(t)}=\int_{\Delta t}^{T+\Delta T} dt\,\frac{c}{a(t)} \tag{7.4.15}$$

が成り立つ。Δt と ΔT が小さければ，ここから，

$$\frac{\Delta t}{a(0)}=\frac{\Delta T}{a(T)} \tag{7.4.16}$$

という関係が得られる。ここで Δt を「晴れ上がり」の際の光の周期にとると，ΔT は同じ光を現在の地球で観測したときの周期である。ドップラー効果により周期が $A:=a(T)/a(0)$ 倍になること，つまり，角振動数が $1/A$ 倍になることが示された。

演習問題 7.

7.1 **[ヴィーンの法則の帰結]** ヴィーンの法則 (7.1.10) だけを用いて，$u_T(\omega)$ のピークが T に比例することを示せ。

7.2 **[熱力学的な量]** 体積 V の空間の中の電磁場が温度 T の平衡状態にある。ヘルムホルツの自由エネルギー，エントロピー，圧力を求め，(7.4.9) のエネルギー密度 $\tilde{u}(T)$ あるいはエネルギー $\tilde{U}(T)=V\tilde{u}(T)$ と関係をつけよ。定積分 $\int_0^\infty dx\,x^2\log(1-e^{-x})=-\pi^4/45$ を用いてよい。

49）異なった銀河の「距離」も一定だが，実際の物理的な距離は $a(t)$ に比例して変化する。

50）半径 1 の三次元球面上での微小な長さを $d\ell$ と書けば，計量 $(ds)^2=c^2\,(dt)^2-\{a(t)\}^2\,(d\ell)^2$ を用いたことになる。

付録 A. 数学的な補足

A-1 いくつかの積分

ガウス積分

ガウス[1]積分は，統計力学にかぎらず，物理学の様々な局面に登場する。基本の積分公式は，

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-x^2} = \sqrt{\pi} \tag{A.1.1}$$

である。結果が $\sqrt{\pi}$ になると聞くと非常に高級な積分のような気がするが，求める積分の二乗を二次元積分に直し，それを極座標に変換すると，

$$\begin{aligned}\left(\int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-x^2}\right)^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy\, e^{-(x^2+y^2)} \\ &= \int_0^{\infty} dr\, 2\pi r\, e^{-r^2} = \Bigl[-\pi\, e^{-r^2}\Bigr]_0^{\infty} = \pi \end{aligned}\tag{A.1.2}$$

のように初等的に計算できる。

$a > 0$ とする。変数変換によって，

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\, \exp\Bigl[-\frac{x^2}{2a}\Bigr] = \sqrt{2\pi a} \tag{A.1.3}$$

が示される。また n を正整数とすると，部分積分により，

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} dx\, x^n \exp\Bigl[-\frac{x^2}{2a}\Bigr] &= -\int_{-\infty}^{\infty} dx\, x^{n-1} \left(a \exp\Bigl[-\frac{x^2}{2a}\Bigr]\right)' \\ &= (n-1)\, a \int_{-\infty}^{\infty} dx\, x^{n-2} \exp\Bigl[-\frac{x^2}{2a}\Bigr] \end{aligned}\tag{A.1.4}$$

1） 47 ページの脚注 35）を見よ。

という関係が得られる。これをくり返し用い，(A.1.3) を使えば，

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\, x^n \exp\left[-\frac{x^2}{2a}\right] = \begin{cases} (n-1)!!\, a^{n/2}\sqrt{2\pi a}, & n\text{ が偶数} \\ 0, & n\text{ が奇数} \end{cases} \tag{A.1.5}$$

が得られる。n が奇数のときの結果は，被積分関数が奇関数であることからすぐにわかる。二重階乗 (double factorial)（一つおきの階乗）を

$$m!! = \begin{cases} m\times(m-2)\times(m-4)\times\cdots\times 4\times 2, & m\text{ が偶数のとき} \\ m\times(m-2)\times(m-4)\times\cdots\times 3\times 1, & m\text{ が奇数のとき} \end{cases} \tag{A.1.6}$$

と定義した。

Γ 関 数

特殊関数の一つである Γ 関数（ガンマ関数）の基本的な性質を調べておく。正の実数 x について，

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} dt\, e^{-t}\, t^{x-1} \tag{A.1.7}$$

により Γ 関数を定義する。t が小さいほうでは被積分関数はほぼ t^{x-1} なので，$x>0$ なら積分は収束する。t が大きいほうは e^{-t} があるので文句なく収束する。

$\Gamma(1)$, $\Gamma(1/2)$ は初等的に計算できて，

$$\Gamma(1) = \int_0^{\infty} dt\, e^{-t} = 1,$$

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \int_0^{\infty} dt\, e^{-t}\, t^{-1/2} = \int_0^{\infty} ds\, 2\, e^{-s^2} = \sqrt{\pi} \tag{A.1.8}$$

となる。二つ目の積分で $s^2 = t$ によって変数変換した。また，部分積分を行なうと，

$$\begin{aligned}\Gamma(x+1) &= \int_0^{\infty} dt\, e^{-t}\, t^x = -\int_0^{\infty} dt\, (e^{-t})'\, t^x \\ &= -\left. e^{-t}\, t^x\right|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} dt\, e^{-t}\, x\, t^{x-1} = x\,\Gamma(x)\end{aligned} \tag{A.1.9}$$

という漸化式が示される。これらを使えば，正整数 n について，

$$\Gamma(n+1) = n\,\Gamma(n) = n(n-1)\,\Gamma(n-1) = \cdots = n! \tag{A.1.10}$$

が得られる。$\Gamma(x+1)$ は「x の階乗」の一般化だと考えることができる。同

様に，正整数 n について，

$$\begin{aligned}\Gamma\left(n+\frac{1}{2}\right) &= \left(n-\frac{1}{2}\right)\Gamma\left(n-\frac{1}{2}\right) = \left(n-\frac{1}{2}\right)\left(n-\frac{3}{2}\right)\Gamma\left(n-\frac{3}{2}\right) \\ &= \cdots = \left(n-\frac{1}{2}\right)\left(n-\frac{3}{2}\right)\left(n-\frac{5}{2}\right)\cdots\frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \\ &= \frac{(2n-1)!!}{2^n}\sqrt{\pi} \qquad \text{(A.1.11)}\end{aligned}$$

が成り立つ。二重階乗は (A.1.6) で定義した。

A-2　スターリングの公式

統計力学の組み合わせ的な計算には，階乗を含んだ式が多く登場する。階乗そのままでは様々な評価が面倒なので，階乗をべき乗などを使って評価したスターリングの公式を使うと便利である。

統計力学のほとんどの計算では，$n \gg 1$ のときに成り立つ

$$n! \sim \left(\frac{n}{e}\right)^n \qquad \text{(A.2.1)}$$

という，いささかラフな評価があれば十分である。1 から n までの n 個の数をかけ合わせる代わりに，(n/e) という数を n 回かけ合わせようということだ。たとえば，$1000! \sim 4.0239 \times 10^{2567}$ に対し，$(1000/e)^{1000} \sim 5.076 \times 10^{2565}$ だから，大ざっぱなふるまいを知りたいなら，十分に正確だといえる。

より正確な評価は，やはり $n \gg 1$ についての，スターリングの公式

$$n! \simeq \sqrt{2\pi n}\left(\frac{n}{e}\right)^n \qquad \text{(A.2.2)}$$

である。(A.2.1) の近似に $\sqrt{2\pi n}$ という，より細かい補正がついている。上と同じ例で見ると，$\sqrt{2\pi 1000}(1000/e)^{1000} \sim 4.0235 \times 10^{2567}$ だから，数値まで含めて正確になっている。

なお，(A.2.2) で両辺が「ほぼ等しい」というのは，厳密に言えば，

$$\lim_{n\to\infty} n!\left\{\sqrt{2\pi n}\left(\frac{n}{e}\right)^n\right\}^{-1} = 1 \qquad \text{(A.2.3)}$$

のように，n が大きくなるとき，両辺の比が限りなく 1 に近づくという意味である。

証明：(A.2.3) を証明しよう[2)]（厳密ではないが手軽な導出を問題 9.1 で取り上げた）。積よりも和のほうが扱いやすいから，階乗の対数をとると，

$$\log n! = \sum_{k=1}^{n} \log k \tag{A.2.4}$$

となる。$\log x$ が増加関数であることから，$k \geq 1$ について

$$\int_{k-1}^{k} dx\ \log x \leq \log k \leq \int_{k}^{k+1} dx\ \log x \tag{A.2.5}$$

が成り立つ。これを $k = 1$ から $k = n$ まで足し合わせれば，(A.2.4) より，

$$\int_{0}^{n} dx\ \log x \leq \log n! \leq \int_{1}^{n+1} dx\ \log x \tag{A.2.6}$$

となる。積分を実行すれば，

$$n \log n - n \leq \log n! \leq (n+1)\log(n+1) - n \tag{A.2.7}$$

が得られる。対数をとれば，

$$\left(\frac{n}{e}\right)^n \leq n! \leq (n+1)\left(\frac{n+1}{e}\right)^n \tag{A.2.8}$$

が得られたことになる。これで，ラフな (A.2.1) の評価は示された。

よりよい評価をつくる準備として，(A.2.7) の上界と下界の（ほぼ）間をとって，$\log n! \sim \left(n+\frac{1}{2}\right)\log n - n$ のように「あたり」をつける。そして，真の値との差を

$$d_n := \log n! - \left\{\left(n+\frac{1}{2}\right)\log n - n\right\} \tag{A.2.9}$$

と定義する。この量の変化を素直に計算すると，

$$d_n - d_{n+1} = \left(n+\frac{1}{2}\right)\log\frac{n+1}{n} - 1 = \frac{1}{12n^2} + O(n^{-3}) \tag{A.2.10}$$

となる。$1/n^2$ の和は収束するので，d_n は単調減少し，$n \to \infty$ である定数 C に収束することが言える。よって，(A.2.9) により，n が大きくなるとき，

$$\log n! \simeq C + \left(n+\frac{1}{2}\right)\log n - n \tag{A.2.11}$$

つまり

2) 以下の導出は，William Feller : *An Introduction to Probability Theory and Its Applications* (Wiley Publication in Mathematical Statistics) にあるものをベースにした。

$$n! \simeq e^C \sqrt{n} \left(\frac{n}{e}\right)^n \tag{A.2.12}$$

となることがわかる。

あとは，$e^C = \sqrt{2\pi}$ を示す必要がある。これは，正攻法でやると難しそうだが，賢い方法がある。未知の定数を含んだ「不完全版スターリングの公式」(A.2.12) を用いて，問題 2.2 と同様に，$p = 1/2$ の二項分布をガウス分布で近似する。その結果，連続変数 x について，

$$p(x) = e^{-C}\, e^{-x^2/2} \tag{A.2.13}$$

という確率密度が得られる。しかし，これは規格化条件を満たさなくてはならないから，$e^C = \sqrt{2\pi}$ である。

A-3　ν 次元球の体積

半径 r の ν 次元球の体積は，ν 重の積分を使って，

$$V_\nu(r) := \int_{\sqrt{{x_1}^2+\cdots+{x_\nu}^2} \le r} dx_1 \cdots dx_\nu \tag{A.3.1}$$

と定義できる。$y_i = x_i/r$ と変数変換すれば，$V_\nu(r) = V_\nu(1)\, r^\nu$ であることがわかる。以下では，定数 $V_\nu(1)$ を単に V_ν と書く。この定数が具体的に

$$V_\nu = \frac{\pi^{\nu/2}}{\Gamma((\nu/2)+1)} = \begin{cases} \dfrac{(\pi)^{\nu/2}}{(\nu/2)!}, & \nu \text{ が偶数のとき} \\[2ex] \dfrac{2(2\pi)^{(\nu-1)/2}}{\nu!!}, & \nu \text{ が奇数のとき} \end{cases} \tag{A.3.2}$$

と書ける（Γ 関数についての (A.1.10), (A.1.11) を見よ）ことを示すのが，この付録の目標である。

$f(r)$ を $r \ge 0$ についての任意の関数とする。まず，積分についての公式

$$\int dx_1 \cdots dx_\nu\, f\left(\sqrt{{x_1}^2 + \cdots + {x_\nu}^2}\right) = \int_0^\infty dr\, \nu\, V_\nu\, r^{\nu-1}\, f(r) \tag{A.3.3}$$

を証明しよう（左辺での積分範囲はすべての変数について $-\infty$ から ∞ まで）。これは，球対称な関数を極座標で表し，全空間での積分を原点からの距離のみの積分に置き換える標準的な関係である。二次元や三次元の場合の表式は日常的に利用していると思う。証明のため，

$$F(r) = \int_{\sqrt{{x_1}^2+\cdots+{x_\nu}^2} \le r} dx_1 \cdots dx_\nu\, f\left(\sqrt{{x_1}^2 + \cdots + {x_\nu}^2}\right) \tag{A.3.4}$$

という関数を定義する。微小な Δr をとると，

$$
\begin{aligned}
&F(r+\Delta r)-F(r)\\
&=\int_{r\le\sqrt{{x_1}^2+\cdots+{x_\nu}^2}\le r+\Delta r} dx_1\cdots dx_\nu\, f\bigl(\sqrt{{x_1}^2+\cdots+{x_\nu}^2}\bigr)
\end{aligned}
\tag{A.3.5}
$$

であるが，積分範囲の $r\le\sqrt{{x_1}^2+\cdots+{x_\nu}^2}\le r+\Delta r$ では，$f\bigl(\sqrt{{x_1}^2+\cdots+{x_\nu}^2}\bigr)=f(r)+O(\Delta r)$ である。よって，

$$
\begin{aligned}
F(r+\Delta r)-F(r) =&f(r)\int_{r\le\sqrt{{x_1}^2+\cdots+{x_\nu}^2}\le r+\Delta r} dx_1\cdots dx_\nu\\
&+\int_{r\le\sqrt{{x_1}^2+\cdots+{x_\nu}^2}\le r+\Delta r} dx_1\cdots dx_\nu\, O(\Delta r)\\
=&\bigl\{V_\nu(r+\Delta r)-V_\nu(r)\bigr\}\, f(r)+O((\Delta r)^2)
\end{aligned}
\tag{A.3.6}
$$

となる。両辺を Δr で割って $\Delta r\searrow 0$ とすれば，

$$
\frac{dF(r)}{dr}=\frac{dV_\nu(r)}{dr}\, f(r)=\nu\, V_\nu\, r^{\nu-1}\, f(r) \tag{A.3.7}
$$

が言える。両辺を r について 0 から ∞ まで積分し，$F(0)=0$ および $F(\infty)$ が (A.3.3) の左辺であることに注意すれば，求める (A.3.3) が得られる。

つづいて，定積分

$$
I_\nu=\int dx_1\cdots dx_\nu\, \exp[-({x_1}^2+\cdots+{x_\nu}^2)] \tag{A.3.8}
$$

を考えよう（積分範囲はすべての変数について $-\infty$ から ∞ まで）。これを二通りの方法で評価する。まず，これが ν 個のガウス積分の積になることを使うと，(A.1.1) より

$$
I_\nu=\prod_{i=1}^{\nu}\int_{-\infty}^{\infty} dx_i\, e^{-(x_i)^2}=\pi^{\nu/2} \tag{A.3.9}
$$

とあからさまに計算できる。一方，積分の公式 (A.3.3) を用いて，$t=r^2$ と変数変換すれば，

$$
\begin{aligned}
I_\nu&=\int_0^\infty dr\, \nu\, V_\nu\, r^{\nu-1}\, e^{-r^2}=V_\nu\frac{\nu}{2}\int_0^\infty dt\, t^{(\nu-2)/2}\, e^{-t}\\
&=V_\nu\frac{\nu}{2}\,\Gamma\left(\frac{\nu}{2}\right)=V_\nu\,\Gamma\left(\frac{\nu}{2}+1\right)
\end{aligned}
\tag{A.3.10}
$$

と書くこともできる。Γ 関数の定義 (A.1.7) と性質 (A.1.9) を用いた。両者が等しいのだから，目標だった (A.3.2) が得られる。

参考文献

統計力学の教科書・演習書：

「はじめに」でも述べたように，統計力学の一般的な教科書で推薦できるものは（私の知る限り）ない。以下，ごく標準的な二冊と相転移関係の教科書を挙げる。

[1] L. D. Landau and E. M. Lifshitz : *Statistical Physics, Part 1* (Butterworth-Heinemann, 1980)
有名なランダウの教程の一冊。熱力学，統計力学ともに基礎的な部分の記述には感心しない。しかし扱っている内容はきわめて豊富である。

[2] 久保亮五編：『大学演習 熱力学・統計力学』（裳華房，1998 年）
熱力学，統計力学の問題を網羅した決定版の演習書。各章の冒頭のサマリーも簡潔で的を射ている。

[3] 西森秀稔：『相転移・臨界現象の統計物理学』（培風館，2005 年）
スピン系の相転移・臨界現象についての，標準的な解説書。

[4] 田崎晴明，原隆：『相転移の数理と物理』（共立出版，出版予定）
イジング模型の相転移と臨界現象についての厳密な結果の詳細な解説。

関連する分野の教科書：

本文中で参照した熱力学と数学の文献は以下のとおり。

[5] 田崎晴明：『熱力学——現代的な視点から』（培風館，2000 年）

[6] 佐々真一：『熱力学入門』（共立出版，2000 年）

[7] 清水明：『熱力学の基礎』（東京大学出版会，2007 年）

[8] 田崎晴明：『数学：物理を学び楽しむために』（ネット上で公開している）
`http://www.gakushuin.ac.jp/~881791/mathbook/`

科学史に関わるもの：

科学史のエピソードを書く際に参照した文献を挙げておく。

[9] A. Pais : *Subtle Is the Lord: The Science and the Life of Albert Einstein* (Oxford University Press, 1983)
晩年のアインシュタインと親交のあったパイスによる大部の伝記。アインシュタインの人生を描くだけでなく，彼がどのような問題に取り組み何を考え何を見いだしたかも，生き生きと語ってくれる。物理を学ぶ人すべてに推薦できる。邦訳もあるようだが，英語版は入手しやすいし，できれば英語で読んでみよう。

[10] C. Cercignani : *Ludwig Boltzmann: The Man Who Trusted Atoms* (Oxford University Press, 1999)

[11] E. ブローダ：『ボルツマン』，市井三郎，恒藤敏彦訳（みすず書房，1957 年）

[12] D. Lindle : *Boltzmann's Atom* (Free Press, 2001)
以上の三冊はボルツマンの伝記である。それぞれ長所短所があり，未だ決定版といえるボルツマンの伝記はないようだ。

[13] 江沢洋：『だれが原子をみたか』（岩波書店，1976 年）
江沢が「中学生のために」と書いた本だが，専門家にとっても学ぶところの多い名著である。

[14] G. Gallavotti : *Statistical Mechanics: A Short Treatise* (Springer, 1999)
数理物理学の教科書だが，最初の章には，ボルツマン自身の考えについての詳しい分析がある。

[15] L. Brown, A. Pais and B. Pippard (eds.) : *Twentieth Century Physics* (Taylor and Francis, 1995)

[16] J. J. O'Connor and E. F. Robertson : *The MacTutor History of Mathematics archive*, `http://www-history.mcs.st-and.ac.uk/history/`

[17]『理化学辞典』（第三版増補版）（岩波書店，1985 年）

演習問題解答

演習問題 2.

2.1 (a) $\langle\hat{\chi}_i\rangle_{\boldsymbol{p}} = \langle\hat{\chi}_i\rangle_{\boldsymbol{p}}^{(i)} = p$, $\quad\langle\hat{\chi}_i\hat{\chi}_j\rangle_{\boldsymbol{p}} = \langle\hat{\chi}_i\rangle_{\boldsymbol{p}}^{(i)}\langle\hat{\chi}_j\rangle_{\boldsymbol{p}}^{(j)} = p^2$ $\quad$ (b) $\langle\hat{n}\rangle_{\boldsymbol{p}} = \sum_i\langle\hat{\chi}_i\rangle_{\boldsymbol{p}} = Np$, $\quad\langle\hat{n}^2\rangle_{\boldsymbol{p}} = \sum_{i,j}\langle\hat{\chi}_i\hat{\chi}_j\rangle_{\boldsymbol{p}} = \sum_i\langle\hat{\chi}_i\rangle_{\boldsymbol{p}} + \sum_{i,j(i\neq j)}\langle\hat{\chi}_i\hat{\chi}_j\rangle_{\boldsymbol{p}} = Np + (N^2-N)p^2$, $\sigma[\hat{n}] = \sqrt{p(1-p)N}$ $\quad$ (c) $P_N(n) = \bigl(N!/\{(N-n)!\,n!\}\bigr)p^n\,(1-p)^{N-n}$ 二項展開の公式から $1 = \{p+(1-p)\}^N = \sum_{n=0}^{N} P_N(n)$ である。(d) $\langle\hat{n}\rangle_{\boldsymbol{p}} = \sum_{n=0}^{N} nP_N(n) = \sum_{n=1}^{N}\bigl(N!/\{(N-n)!\,(n-1)!\}\bigr)p^n\,(1-p)^{N-n} = Np\sum_{m=0}^{N-1}\bigl((N-1)!/\{(N-1-m)!\,m!\}\bigr)p^m\,(1-p)^{N-1-m} = Np\sum_{m=0}^{N-1}P_{N-1}(m) = pN$ となる（$m=n-1$ とした）。同様にして $\langle\hat{n}(\hat{n}-1)\rangle_{\boldsymbol{p}} = N(N-1)p^2$ となるので，$\langle\hat{n}^2\rangle_{\boldsymbol{p}}$ は上と同じ。

2.2 $m = 2n-N$ とする。すべての数が大きいとしてスターリングの公式を使えば，$P_N(n) = 2^{-N}N!/\bigl(\{(N+m)/2\}!\,\{(N-m)/2\}!\bigr) \simeq \sqrt{2/\pi}\,\sqrt{N/(N^2-m^2)}\times\{1-(m/N)^2\}^{-N/2}\,\{1+(m/N)\}^{-m/2}\,\{1-(m/N)\}^{m/2}$ となる。 $x = m/\sqrt{N}$ とし，x を一定にして m, N を大きくして，上の表式を評価する。まず，$N^2-m^2 = N^2-Nx^2 \simeq N^2$，次に $\lim_{L\nearrow\infty}\{1+(a/L)\}^L = e^a$ に注意して，$\{1-(m/N)^2\}^{-N/2} = \{1-(x^2/N)\}^{-N/2} \simeq e^{x^2/2}$，および $\{1+(m/N)\}^{-m/2} = \{1+(x^2/m)\}^{-m/2} \simeq e^{-x^2/2}$ であり，もう一つも同様。まとめて，$P_N(n) \simeq \sqrt{2/(\pi N)}\,e^{-x^2/2}$ となる。x から $x+\Delta x$ の間には $\Delta x\sqrt{N}/2$ 個の点があるから，$P_N(n)$ にかければ，求める確率は $\Delta x\,(1/\sqrt{2\pi})\,e^{-x^2/2}$．期待値の計算は省略。

2.3 代入すれば，
$P_N(n) = \{1-(\lambda/N)\}^{N-n}\,(\lambda^n/n!)\,\{N\,(N-1)\cdots(N-n+1)\}/N^n$ だから $N\nearrow\infty$ とすればよい。規格化は自明。期待値は
$\langle\hat{n}\rangle = e^{-\lambda}\sum_{n=1}^{\infty}\lambda^n/(n-1)! = e^{-\lambda}\lambda\sum_{m=0}^{\infty}\lambda^m/m! = \lambda$ となる（$m=n-1$ とした）。同様にして $\langle\hat{n}(\hat{n}-1)\rangle = \lambda^2$ なので $\langle\hat{n}^2\rangle = \lambda^2+\lambda$ であり，ゆらぎは $\sigma[\hat{n}] = \sqrt{\lambda}$.

2.4 (a) $\partial V_x(\hat{f})/\partial x = 2\{x-\langle f\rangle\}$ だから $V_x(\hat{f})$ は $x = \langle f\rangle$ で最小値 $V(\hat{f})$ をとる。(b) $\langle\hat{f}\hat{g}\rangle = \langle\hat{f}\rangle\,\langle\hat{g}\rangle$ より $\langle(\hat{f}\pm\hat{g})^2\rangle - (\langle f\rangle\pm\langle g\rangle)^2 = V(\hat{f})+V(\hat{g})$ となる。(c) $p\neq 1/2$ として，確率 p で 1，確率 $1-p$ で 0 をとる物理量を考えれば，(a), (b) に対応する性質はどちらも成り立たない。

2.5 (a) 一様分布 $\boldsymbol{p}^{(\mathrm{u})}$ について $S[\boldsymbol{p}^{(\mathrm{u})}] = k\,\log\Omega$ であり，これが最大値（(c), (d) を使うと，$k\,D[\boldsymbol{q}|\boldsymbol{p}^{(\mathrm{u})}] = S[\boldsymbol{p}^{(\mathrm{u})}] - S[\boldsymbol{q}] \geq 0$ となり，これで $\boldsymbol{p}^{(\mathrm{u})}$ が S の最大値

を与えることがわかる)。ある i について $p_i=1$，それ以外について $p_j=0$ とすれば最小値 $S[\boldsymbol{p}]=0$ が得られる。シャノンエントロピーは確率分布がどの程度「乱れているか」の尺度とみることができる。(b) 定義より自明。(c) 任意の $x>0$ に対して $\log x \le x-1$ だから，$D[\boldsymbol{q}|\boldsymbol{p}]=-\sum_i q_i \log(p_i/q_i) \ge -\sum_i q_i\{(p_i/q_i)-1\}=0$ となる。次に $D[\boldsymbol{q}|\boldsymbol{p}]=0$ とする。上の不等式で等号が成立するのは $x=1$ のときのみであることから，$q_i \neq 0$ となる任意の i について $p_i=q_i$ が言える。規格化条件から，それ以外の（$q_j=0$ となる）j については $p_j=0$ でなくてはならず，結局 $\boldsymbol{p}=\boldsymbol{q}$ となる。対称性がないことは，たとえば $\boldsymbol{p}=(1/2,1/2)$ と $\boldsymbol{q}=(1/3,2/3)$ とでもして計算すればわかる。(d) $D[\boldsymbol{q}|\boldsymbol{p}^{(\mathrm{u})}]=\{S[\boldsymbol{p}^{(\mathrm{u})}]-S[\boldsymbol{q}]\}/k=\log\Omega-S[\boldsymbol{q}]/k$.

2.6 (a) $\boldsymbol{r}=(s_1/M,\ldots,s_\Omega/M)$ と書く（もちろん $\sum_{i=1}^{\Omega} s_i=M$）。経験分布が $\boldsymbol{r}$ に一致したということは，基本状態 i をとる系の個数は $n\,s_i$ である。スターリングの公式より，$\mathrm{Prob}_{\tilde{\boldsymbol{p}}}[\hat{\boldsymbol{q}}=\boldsymbol{r}]=\{(nM)!/\prod_i(n\,s_i)!\}\prod_i(p_i)^{n\,s_i}\sim(nM/e)^{nM}\times\prod_i\{p_i\,e/(n\,s_i)\}^{n\,s_i}=\prod_i(p_i/r_i)^{n\,s_i}$ なので，対数をとって N で割り $D[\boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}]$ の定義を使えばよい。(b) $\sum_i f_i q_i=\tilde{f}$ を満たす $\boldsymbol{q}\in\mathcal{E}_N$ の中で $\mathrm{Prob}_{\tilde{\boldsymbol{p}}}[\hat{\boldsymbol{q}}=\boldsymbol{q}]$ が最大になるものを $\tilde{\boldsymbol{q}}$ と書く。明らかに，$\mathrm{Prob}_{\tilde{\boldsymbol{p}}}[\hat{m}=\tilde{f}]\ge\mathrm{Prob}_{\tilde{\boldsymbol{p}}}[\hat{\boldsymbol{q}}=\tilde{\boldsymbol{q}}]$. 一方，$\mathcal{E}_N$ の要素の個数は $(N+1)^\Omega$ よりも小さいから $\mathrm{Prob}_{\tilde{\boldsymbol{p}}}[\hat{m}=\tilde{f}]\le(N+1)^\Omega\,\mathrm{Prob}_{\tilde{\boldsymbol{p}}}[\hat{\boldsymbol{q}}=\tilde{\boldsymbol{q}}]$ である。対数をとって (a) を使い N に比例する項を残せば求める評価を得る。
(c) 算術平均が 5/2 になる分布は $q_1=x-(1/2)$, $q_2=(3/2)-2x$, $q_3=x$ と書ける。これを代入すると，$D[\boldsymbol{q}|(1/3,1/3,1/3)]$ は $x=(11-\sqrt{13})/12$ で最小値 $0.197\cdots$ をとる。よって，求める確率は N が大きくなるとき，大ざっぱには，
(定数) $\times\exp[-0.197N]$ のように，急激に 0 に近づく。

2.7 (a) $k=1,2,3$ と絵を描いて考える。$k<N$ なら，$k-1$ 本の連なったボンドが生き残りその両側の二つが破壊される。連なった生き残りのどこに注目する点があるかで k 通りの場合があり，$P_{\mathrm{c}}(k)=k\,p^{k-1}(1-p)^2$ となる。$k=N$ は全てが生き残っているか一つだけが破壊されている場合なので，$P_N(N)=p^N+N\,p^{N-1}(1-p)$.
(b) $\langle\hat{\chi}_i^{(k)}\rangle_{\boldsymbol{p}}=P_{\mathrm{c}}(k)$ であるから，$\langle\hat{N}(k)\rangle=N\,P_{\mathrm{c}}(k)$ より $\langle\hat{n}(k)\rangle=(N/k)\,P_{\mathrm{c}}(k)$.

2.8 (a) 求める期待値は 1 と i の間の $g(i)$ 本のボンドが生き残る確率なので $\langle\hat{\chi}_i\rangle_{\boldsymbol{p}}=p^{g(i)}$ である。(b) 1 を含むクラスターの大きさは $\sum_i\hat{\chi}_i$ だから期待値をとれば求める関係を得る。g 世代の格子点が 2^g 個あることに注意して，$\langle\hat{M}\rangle_{\boldsymbol{p}}=\sum_{g=0}^{\infty}2^g p^g$ であり，$p<1/2$ なら $\{1-(2p)\}^{-1}$ であり $p\ge1/2$ なら ∞. つまり，$p<1/2$ ではクラスターは有限だが，$p\ge1/2$ では無限という相転移がある。$p\nearrow1/2$ とすると $\langle\hat{M}\rangle_{\boldsymbol{p}}\nearrow\infty$ となりクラスターの大きさは発散する。臨界現象の一例である。

演習問題 3.

3.1 図 3.4 から，半径 $\sqrt{E/E_0}$ の円の面積の 1/4 だから，$\Omega(E)\simeq\{m/(2\pi\hbar^2)\}L^2\,E$ である。一次元の (3.2.4)，三次元の (3.2.8) と合わせて，$\Omega(E)\simeq$

$c_d\,L^d\,E^{d/2}$ と書ける（c_d は定数)。

3.2 $\boldsymbol{r}=(x,y,z)$ と書く。周期境界条件のエネルギー固有状態は波数ベクトル $\boldsymbol{k}=(k_{\rm x},k_{\rm y},k_{\rm z})$ により $\varphi(\boldsymbol{r})=L^{-3/2}\,e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$ と書ける。ただし，$\alpha={\rm x},{\rm y},{\rm z}$ について，$k_\alpha=(2\pi/L)n_\alpha$ で $n_\alpha=0,\pm1,\pm2,\ldots$。また $E_{(n_{\rm x},n_{\rm y},n_{\rm z})}=4E_0\,\{(n_{\rm x})^2+(n_{\rm y})^2+(n_{\rm z})^2\}$ である。$(n_{\rm x},n_{\rm y},n_{\rm z})$ 空間での体積を考える際，境界がある場合と比べると，半径は 1/2 になるが三次元空間の全象限をとるので，結局 $\Omega(E)$ は同じ。

3.3 $C_\nu(R)=\int_0^R dx_1\int_0^{R-x_1}dx_2\int_0^{R-x_1-x_2}dx_3\cdots\int_0^{R-x_1-x_2-\ldots-x_{\nu-1}}dx_\nu$ と積分表示し，次元についての帰納法を使えば $C_\nu(R)=R^\nu/\nu!$ と求められる。

3.4 振動子に $j=1,\ldots,N$ と名前をつけ，j 番目の振動子の量子数を $n_j=0,1,2,\ldots$ とする。系のエネルギー固有状態は $(n_1,\ldots,n_N)$ で指定され，対応するエネルギー固有値は $E_{(n_1,\ldots,n_N)}=\hbar\omega\sum_{i=1}^{N}\{n_i+(1/2)\}$ である。$E_{(n_1,\ldots,n_N)}\le E$ となるのは，$\sum_{i=1}^{N}n_i\le E/(\hbar\omega)-(N/2)$ のとき。$E/(\hbar\omega)\gg N$ とすれば，求める $\Omega(E)$ は一辺 $E/(\hbar\omega)$ の N 次元三角錐の体積だから $\Omega(E)\simeq\{E/(\hbar\omega)\}^N/N!$ である。

3.5 体積 V_0 の系を m 個合わせて体積 $V=m\,V_0$ の系をつくる。$m=m_1+m_2$ として，m_1 個の系と m_2 個の系に，異なった粒子数とエネルギーが配分する。E_1, E_2, N_1, N_2 を任意に選び，m_1 個の系にはそれぞれエネルギー E_1 と粒子数 N_1 を，m_2 個の系にはそれぞれエネルギー E_2 と粒子数 N_2 を，配分する。全エネルギーを $E=m_1E_1+m_2E_2$，全粒子数を $N=m_1N_1+m_2N_2$ と書く。粒子とエネルギーを等分配したときに (3.2.31) の右辺が最大だから，偏った分配をした結果は小さくなり，$\Omega_{V,N}(E)\ge\{\Omega_{V_0,N_1}(E_1)\}^{m_1}\{\Omega_{V_0,N_2}(E_2)\}^{m_2}$ を得る。対数をとり V で割れば，$V^{-1}\log\Omega_{V,N}(E)\ge(m\,V_0)^{-1}\{m_1\log\Omega_{V_0,N_1}(E_1)+m_2\log\Omega_{V_0,N_2}(E_2)\}$. 左辺は実質的に $\sigma(E/V,N/V)=\sigma(\epsilon,\rho)$ だから，右辺に (3.2.34) を使えば，$\sigma(\epsilon,\rho)\ge\lambda\,\sigma(\epsilon_1,\rho_1)+(1-\lambda)\,\sigma(\epsilon_2,\rho_2)$ となる（$\lambda=m_1/m$, $\epsilon_1=E_1/V_0$, $\epsilon_2=E_2/V_0$, $\rho_1=N_1/V_0$, $\rho_2=N_2/V_0$）. $\epsilon=\lambda\,\epsilon_1+(1-\lambda)\,\epsilon_2$, $\rho=\lambda\,\rho_1+(1-\lambda)\,\rho_2$ なので凸性が示された。

3.6 (a) 射影演算子は ${\rm Tr}[\hat{P}]=1$ を満たす。トレースの線形性から ${\rm Tr}[\hat{\rho}]=1$. 射影演算子はエルミートで，$\hat{P}=\hat{P}^2$ を満たすので $\langle\varphi,\hat{P}\,\varphi\rangle=\langle\hat{P}\,\varphi,\hat{P}\,\varphi\rangle\ge0$ となり非負。係数 p_i が非負で規格化されているので，線形結合についても同じ性質が成り立つ。(b) $a_i=\langle\varphi_i,\hat{A}\varphi_i\rangle$ とすれば ${\rm Tr}[\hat{\rho}\hat{A}]=\sum_i a_ip_i$ であり，確率分布 $\boldsymbol{p}=(p_1,\ldots,p_\nu)$ による物理量の期待値の形。(c) $S_{\rm vN}[\hat{\rho}]=-k\sum_i p_i\log p_i$ でシャノンエントロピー（問題 2.5）と一致。(d) $\log[\hat{U}^{-1}\hat{\rho}\hat{U}]=\hat{U}^{-1}\log[\hat{\rho}]\hat{U}$ とトレースの性質 ${\rm Tr}[\hat{A}\hat{B}]={\rm Tr}[\hat{B}\hat{A}]$ より明らか。ρ の固有値を $\lambda_1,\ldots,\lambda_\nu$ とすれば $S_{\rm vN}[\hat{\rho}]=-k\sum_i\lambda_i\log\lambda_i$ となる。(e) 規格化された状態 $(a,b)^{\rm t}$ への射影演算子はクロネッカー積を使って $\begin{pmatrix}a^*\\b^*\end{pmatrix}(a,b)=\begin{pmatrix}a^*a & a^*b\\ b^*a & b^*b\end{pmatrix}$ と書ける。よって $\hat{\rho}_1=\hat{\rho}_2=\begin{pmatrix}1/2 & 0\\ 0 & 1/2\end{pmatrix}$, $\hat{\rho}_3=\begin{pmatrix}3/4 & 1/4\\ 1/4 & 1/4\end{pmatrix}$. $\hat{\rho}_1$ と $\hat{\rho}_2$ は全く異なった状態の組の混合だが完全に等しい

（つまり，これら混合状態は量子状態として等価である）ことに注意。(f) 明らかに $S_{\rm vN}[\hat{\rho}_1]/k = \log 2 \simeq 0.69$. これは一様分布のシャノンエントロピーそのもの。一方，$\hat{\rho}_3$ の固有値を $\lambda_\pm = (2 \pm \sqrt{2})/4$ とすれば $S_{\rm vN}[\hat{\rho}_3]/k = -\sum_{i=\pm} \lambda_i \log \lambda_i \simeq 0.42$ である。二つの状態を 1/2 の割合で混合していても，状態が直交しているかいないかで，状態の「乱れ具合」を表すフォンノイマンエントロピーの値は変わる。

演習問題 4.

4.1 二つの系を系 1, 2 と呼ぶ。系 1 のエネルギー固有状態を $i = 1, 2, \ldots$, 対応するエネルギー固有値を E_i, 状態数を $\Omega_1(E)$, 系 2 のエネルギー固有状態を $j = 1, 2, \ldots$, 対応するエネルギー固有値を E'_j, 状態数を $\Omega_2(E')$ と書く。それぞれの系の粒子数は一定に保つので明記しない。全系にミクロカノニカル分布を適用し，(i) $U - V\delta < E_i + E'_j \le U$ を満たす (i, j) がすべて等しい割合で現れるとする。(i) を満たす (i, j) の総数を $\Omega_{\rm tot}$ と書く。$U_1 + U_2 = U$ を満たすエネルギー U_1, U_2 をとり，(ii) $U_1 - V\delta < E_i \le U_1$, (iii) $U_2 - V\delta < E'_j \le U_2$ とする。(i), (ii), (iii) 全てを満たす (i, j) の総数を $\Omega(U_1, U_2)$ とする。エネルギー配分 (U_1, U_2) が実現する確率 $p(U_1, U_2) := \Omega(U_1, U_2)/\Omega_{\rm tot}$ を評価する。$i = 1, 2$ について $W_i(U_i, \delta) = \Omega_i(U_i) - \Omega_i(U_i - V\delta)$ とする。もっとも重要なのは $\Omega(U_1, U_2) \simeq W_1(U_1, \delta)\, W_2(U_2, \delta)$ という関係である（まず，不等式 $W_1(U_1, \delta/2)\, W_2(U_2, \delta/2) \le \Omega(U_1, U_2) \le W_1(U_1, \delta)\, W_2(U_2, \delta)$ を示す。E, E' を軸にして二次元のグラフに対応する領域を描けば証明できる。$W_i(U_i, \delta) \simeq W_i(U_i, \delta/2)$ から求める評価を得る）。よって状態数の性質 (3.2.30) から，$p(U_1, U - U_1) \propto \Omega(U_1, U - U_1) \sim \exp[V\{\sigma_1(u_1) + \sigma_2(u - u_1)\}]$ となる（もちろん，$u = U/V$, $u_1 = U_1/V$）。u_1 を動かすとき右辺が最大になるのは $\sigma'_1(u_1) = \sigma'_2(u - u_1)$ つまり $\beta_1(u_1) = \beta_2(u - u_1)$ のとき。最大値を実現する u_1 を u_1^* と書けば，$p(U_1, U - U_1) \sim \exp[V\{a + (b/2)(u_1 - u_1^*)^2\}]$ となる（ただし $a = \sigma_1(u_1^*) + \sigma_2(u - u_1^*)$, $b = \sigma''_1(u_1^*) + \sigma''_2(u - u_1^*)$）。つまり u_1 は u_1^* のまわりを $1/\sqrt{V}$ の程度しかゆらがない。

4.2 (4.3.32) に F の表式 (4.3.26) を代入すれば，$S = \partial\{kT \log Z\}/\partial T = k \log Z - (1/T)\,\partial(\log Z)/\partial\beta = (\langle \hat{H} \rangle - F)/T$ となり (4.3.33) を得る。
$p_i = \exp[\beta(F - E_i)]/N!$ に注意すれば，(4.3.34) より $S = -k \sum p_i \{\beta(F - E_i)\} = (\langle \hat{H} \rangle - F)/T$ となり (4.3.33) を得る。

4.3 素直に計算すればよいが，以下のように考えればほとんど計算は不要。$\beta \searrow 0$ では Ω 個の状態が $1/\Omega$ の確率で出現する。一様分布のシャノンエントロピー（問題 2.5）だから $S = k \log \Omega$ であり，エネルギーは全ての相加平均だから $\langle \hat{H} \rangle = \Omega^{-1} \sum_{i=1}^{\Omega} E_i$ となる。$\beta \nearrow \infty$ では ω 個の基底状態が $1/\omega$ の確率で出現する。エントロピーは $S = k \log \omega$ で，エネルギーは $\langle \hat{H} \rangle = E_1$ である。

4.4 $\sum_i p_i = 1$ という拘束条件のもとでの最小化問題なので，ラグランジュの未定乗数法を使う。未定乗数を α とし，関数 $\Phi(\boldsymbol{p}, \alpha) = F(\boldsymbol{p}) + \alpha(\sum_i p_i - 1)$ の極値条件を求める。$\partial\Phi/\partial p_i = E_i + kT(1 + \log p_i) + \alpha = 0$ だから，$p_i = e^{-(1+\beta\alpha)} e^{-\beta E_i}$

となる。$\sum_i p_i = 1$ から α を決めればカノニカル分布になる。任意の確率分布とカノニカル分布の相対エントロピーを計算すると，$kT\,D[\boldsymbol{p}|\boldsymbol{p}^{(\mathrm{can},\beta)}] = kT\sum_i p_i\{\log p_i - \log[e^{-\beta E_i}/Z(\beta)]\} = -T\,S[\boldsymbol{p}] + \langle\hat{H}\rangle_{\boldsymbol{p}} - F_{\mathrm{eq}} = F[\boldsymbol{p}] - F_{\mathrm{eq}}$ である。相対エントロピーの非負性より，任意の $\boldsymbol{p}$ について $F[\boldsymbol{p}] \geq F_{\mathrm{eq}}$ であり，等号が成り立つのは $F[\boldsymbol{p}]$ が最小値をとり $\boldsymbol{p} = \boldsymbol{p}^{(\mathrm{can},\beta)}$ となるときである[1]。

4.5 前問と同様に解く。二つの拘束条件があるので，未定乗数を α, β とし，$\Psi[\boldsymbol{p},\alpha,\beta] = S[\boldsymbol{p}]/k + \alpha(\sum_i p_i - 1) + \beta(U - \sum_i p_i E_i)$ の極値条件を求める。$\partial\Psi/\partial p_i = -\log p_i - 1 + \alpha - \beta E_i = 0$ より，$p_i = e^{\alpha-1}e^{-\beta E_i}$. 拘束条件から α, β を決めれば，カノニカル分布を得る。この導出法では逆温度 β は未定乗数そのものになる。

4.6 等価な「中くらい」の系のコピーを N 個用意する。これらは互いに独立とする。$\hat{f}$ に相当する系 i での物理量を $\hat{f}_i$ と書き，$\hat{g}_i = (\hat{f}_i - \langle\hat{f}\rangle)^2$ という物理量を定義する。$\hat{g} = N^{-1}\sum_{i=1}^{N}\hat{g}_i$ とする。$\hat{g}$ はマクロな系のマクロな物理量であり，統計力学で議論できる。$\hat{g}$ を平衡状態で一回観測すればほぼ確実に $\langle\hat{f}^2\rangle - (\langle\hat{f}\rangle)^2$ という値を示す。これは，「中くらいの系」の N 個のコピーで統計をとったとき $\hat{f}$ が平均のまわりに $\sigma_\beta^{\mathrm{can}}[\hat{f}]$ 程度ゆらいでいることを示す。

4.7 エネルギーの差は，$\Delta U = \langle\hat{H}(V+\Delta V)\rangle^{\mathrm{can}}_{\beta,V+\Delta V} - \langle\hat{H}(V)\rangle^{\mathrm{can}}_{\beta,V}$ である。エネルギー保存則（第一法則）より $\Delta U = \Delta Q + \Delta W$ だから，$\Delta Q = \Delta U - \Delta W = \langle\hat{H}(V+\Delta V)\rangle^{\mathrm{can}}_{\beta,V+\Delta V} - \langle\hat{H}(V+\Delta V)\rangle^{\mathrm{can}}_{\beta,V}$ となる。つまり，ハミルトニアンは変化せずに系の状態が変化（緩和）する際のエネルギーの期待値の変化が熱と同定される。ΔW が F の変化だからクラウジウスの関係式は $F = U - TS$ の関係より自明。

4.8 断熱定理が使えるなら i 番目の固有状態にある系の体積を ΔV 変化させるのに必要な仕事は $E_i(V+\Delta V) - E_i(V) = \Delta V\,dE_i(V)/dV + O((\Delta V)^2)$ なので，圧力の表式が出る。

4.9 T 微分を $'$ で表す。$(\log Z)' = \{1/(kT^2)\}\,\langle\hat{H}\rangle$,
$(\log Z)'' = -\{2/(kT^3)\}\,\langle\hat{H}\rangle + \{1/(k^2T^4)\}(\langle\hat{H}^2\rangle - \langle\hat{H}\rangle^2)$ だから，
$F'' = -2k(\log Z)' - kT(\log Z)'' = -\{1/(kT^3)\}\,(\langle\hat{H}^2\rangle - \langle\hat{H}\rangle^2)$ である。
$\langle\hat{H}^2\rangle - \langle\hat{H}\rangle^2 = \langle(\hat{H} - \langle\hat{H}\rangle)^2\rangle \geq 0$ なので $F'' \leq 0$ が示された。

演習問題 5.

5.1 スピン一つの系の分配関数は，$Z = \sum_{M=-S}^{S} e^{\beta g\mu_{\mathrm{B}}\,H\,M} = \{e^{-\beta g\mu_{\mathrm{B}}\,H\,S} - e^{\beta g\mu_{\mathrm{B}}\,H\,(S+1)}\}/\{1 - e^{\beta g\mu_{\mathrm{B}}\,H}\} = \sinh[\beta g\mu_{\mathrm{B}}\,H\,\{S + (1/2)\}]/\sinh[\beta g\mu_{\mathrm{B}}\,H/2]$ である。磁気モーメントは $g\mu_{\mathrm{B}}\,M$ だから，スピン一つあたりの磁化の期待値は $\langle\hat{m}\rangle = \beta^{-1}\,\partial\log Z/\partial H = (g\mu_{\mathrm{B}}\,S)\,B_S(\beta\,g\mu_{\mathrm{B}}\,S\,H)$ となる。$B_S(x) = \{(S+1)/(3S)\}\,x + O(x^3)$ なので，$\chi(\beta) = \{S(S+1)/3\}\,(g\mu_{\mathrm{B}})^2\,\beta$ となる（より直接，Z を H の二次

1） つまり，「自由エネルギーを最小にする」という条件は，「カノニカル分布との『距離』を最小にする」という条件に他ならない。上の考察でカノニカル分布が「導出された」というわけではない。

まで展開して磁化を求めて χ を計算してもよい)。

5.2 (a) スピン一つの場合，$\sigma=-1,0,1$ に対応するエネルギーは，$E_\sigma = \mu_0 H + D, 0, -\mu_0 H + D$ なので，分配関数は $Z_1(\beta,H) = e^{-\beta\mu_0 H-\beta D} + 1 + e^{\beta\mu_0 H-\beta D}$ である。N 個のスピンが独立だから $Z(\beta,H) = \{Z_1(\beta,H)\}^N = \{1+2e^{-\beta D}\cosh(\beta\mu_0 H)\}^N$ となる。(b) $\langle\hat{H}\rangle = 2N\{D\cosh(\beta\mu_0 H) - \mu_0 H\sinh(\beta\mu_0 H)\}/\{e^{\beta D}+2\cosh(\beta\mu_0 H)\}$ (c) スピン一つについて $\langle\hat{\sigma}\rangle = \{-e^{-\beta\mu_0 H-\beta D}+e^{\beta\mu_0 H-\beta D}\}/Z_1(\beta)$ である。独立性から $\langle\hat{m}\rangle = \mu_0\langle\hat{\sigma}\rangle = 2\mu_0\sinh(\beta\mu_0 H)/\{e^{\beta D}+2\cosh(\beta\mu_0 H)\}$ となる。(d) スピン一つについて $\langle\hat{\sigma}^2\rangle = 2\cosh(\beta\mu_0 H)/\{e^{\beta D}+2\cosh(\beta\mu_0 H)\}$ なので，$\langle\hat{\sigma}^2\rangle - (\langle\hat{\sigma}\rangle)^2 = \{4+2e^{\beta D}\cosh(\beta\mu_0 H)\}/\{e^{\beta D}+2\cosh(\beta\mu_0 H)\}^2$．独立性から $\langle\hat{m}^2\rangle - (\langle\hat{m}\rangle)^2 = \{(\mu_0)^2/N^2\}\sum_{i,j}\{\langle\sigma_i\sigma_j\rangle - \langle\sigma_i\rangle\langle\sigma_j\rangle\} = \{(\mu_0)^2/N\}\{\langle\hat{\sigma}^2\rangle - (\langle\hat{\sigma}\rangle)^2\}$ なので，$\sigma[\hat{m}] = O(\mu_0/\sqrt{N})$ であり，ゆらぎは小さい。(e) 磁化の期待値で $\sinh x \simeq x$, $\cosh x \simeq 1$ とすれば，$\chi(\beta) = 2(\mu_0)^2\beta/(e^{\beta D}+2)$ と求まる。$\beta|D| \ll 1$ の高温では $\chi(\beta) \simeq (2/3)(\mu_0)^2\beta$ である。$\beta|D| \gg 1$ の低温では，$D>0$ なら $\chi(\beta) \simeq 2(\mu_0)^2\beta e^{-\beta D}$ で極めて小さく，$D<0$ なら $\chi(\beta) \simeq (\mu_0)^2\beta$ で発散。グラフは省略。

5.3 (a) $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_1,\sigma_2,\sigma_3)$ と書く。$\boldsymbol{\sigma} = (1,1,1)$ のとき $E_{\boldsymbol{\sigma}} = -3J-3\mu_0 H$, $\boldsymbol{\sigma} = (-1,1,1),(1,-1,1),(1,1,-1)$ のとき $E_{\boldsymbol{\sigma}} = J-\mu_0 H$, $\boldsymbol{\sigma} = (1,-1,-1),(-1,1,-1),(-1,-1,1)$ のとき $E_{\boldsymbol{\sigma}} = J+\mu_0 H$, $\boldsymbol{\sigma} = (-1,-1,-1)$ のとき $E_{\boldsymbol{\sigma}} = -3J+3\mu_0 H$ である。(b) スピン 3 つの系の分配関数は $Z_3(\beta,H) = e^{3\beta J+3\beta\mu_0 H} + 3e^{-\beta J+\beta\mu_0 H} + 3e^{-\beta J-\beta\mu_0 H} + e^{3\beta J-3\beta\mu_0 H}$ である。$N/3$ 個の部分は互いに独立なので，$Z(\beta,H) = \{Z_3(\beta,H)\}^{N/3} = 2^{N/3}\{e^{3\beta J}\cosh(3\beta\mu_0 H) + 3e^{-\beta J}\cosh(\beta\mu_0 H)\}^{N/3}$ となる。(c) $Z(\beta,0) = 2^{N/3}\{e^{3\beta J}+3e^{-\beta J}\}^{N/3}$ より $\langle H\rangle = -NJ(e^{4\beta J}-1)/(e^{4\beta J}+3)$, $c(T) = 16J^2(kT^2)^{-1}e^{4J/(kT)}(e^{4J/(kT)}+3)^{-2}$ (d) スピン 3 つの系で $\langle\hat{\sigma}_1+\hat{\sigma}_2+\hat{\sigma}_3\rangle = \{3e^{3\beta J+3\beta\mu_0 H} + 3e^{-\beta J+\beta\mu_0 H} - 3e^{-\beta J-\beta\mu_0 H} - 3e^{3\beta J-3\beta\mu_0 H}\}/Z_3(\beta,H)$ である。独立性より $\langle\hat{m}\rangle = \mu_0\langle\hat{\sigma}_1+\hat{\sigma}_2+\hat{\sigma}_3\rangle/3 = \mu_0\{e^{4\beta J}\sinh(3\beta\mu_0 H) + \sinh(\beta\mu_0 H)\}/\{e^{4\beta J}\cosh(3\beta\mu_0 H) + 3\cosh(\beta\mu_0 H)\}$ である。よって $\chi(\beta) = (\mu_0)^2\beta(3e^{4\beta J}+1)/(e^{4\beta J}+3)$ となる。$\beta J \ll 1$ の高温では $\chi(\beta) \simeq (\mu_0)^2\beta$ であり，これは相互作用のない系の磁化率と一致。次に $\beta|J| \gg 1$ の低温。$J>0$ なら $\chi(\beta) \simeq 3(\mu_0)^2\beta$ である。これは 3 つのスピンが大きさ $3\mu_0$ の一つのスピンのようにふるまっている事の現れ。$J<0$ なら $\chi(\beta) \simeq (1/3)(\mu_0)^2\beta$ で，これは 3 つのスピンが大きさ μ_0 の一つのスピンのようにふるまう事の現れ。

5.4 (a) $\hat{\boldsymbol{S}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{S}}_2 = \{(\hat{\boldsymbol{S}}_1+\hat{\boldsymbol{S}}_2)^2 - |\hat{\boldsymbol{S}}_1|^2 - |\hat{\boldsymbol{S}}_2|^2\}/2 = (\hat{\boldsymbol{S}}_1+\hat{\boldsymbol{S}}_2)^2/2 - (3/4)$ が成り立つ。二つのスピンの合成スピンの大きさを S_{tot} とすると $(\hat{\boldsymbol{S}}_1+\hat{\boldsymbol{S}}_2)^2 = S_{\text{tot}}(S_{\text{tot}}+1)$ である。よって，いわゆる三重項 $|\uparrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2$, $\{|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2 + |\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2\}/\sqrt{2}$, $|\downarrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2$ について $S_{\text{tot}} = 1$ だからエネルギー固有値は $E_{\text{triplet}} = -J/4$，いわゆる一重項 $\{|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2\}/\sqrt{2}$ については $S_{\text{tot}} = 0$ だからエネルギー固有値は $E_{\text{singlet}} = 3J/4$ となる。(b) $N=2$ の分配関数は $Z_2(\beta) = 3e^{\beta J/4} + e^{-3\beta J/4}$ である。独立性から $Z(\beta) = \{3e^{\beta J/4} + e^{-3\beta J/4}\}^{N/2}$ となる。(c) $\langle\hat{H}\rangle = -(3NJ/8)(e^{\beta J}-1)/(3e^{\beta J}+1)$, $c(T) = \{(3J^2)/(2kT^2)\}e^{J/(kT)}(3e^{J/(kT)}+1)^{-2}$

である。$|J| \gg kT$ の低温では，$J > 0$ なら $c(T) \simeq \{J^2/(6kT^2)\}e^{-J/(kT)}$，$J < 0$ なら $c(T) \simeq \{(3J^2)/(2kT^2)\}e^{J/(kT)}$ であり，いずれも比熱は急激に小さくなる。(d) $S(T) = \{Nk/2\}\log(3e^{J/(4kT)} + e^{-3J/(4kT)}) - \{(3NJ)/(8T)\}(e^{J/(kT)} - 1)/(3e^{J/(kT)} + 1)$．極限をとると，$J > 0$ では $S(0) = (Nk/2)\log 3$，$J < 0$ では $S(0) = 0$．これは，基底状態の縮重度がそれぞれ $3^{N/2}$, 1 であることと対応する。

5.5 分配関数は $Z(\beta) = (1/N!)\{m/(2\pi\hbar^2\beta)\}^{3N/2}\{\tilde{Z}_1(\beta)\}^N$ と書ける。一粒子の座標の分配関数は $\tilde{Z}_1(\beta) = \int_{逆円錐} dx\,dy\,dz\, e^{-\beta mgz} = \int_0^H dz\,\pi(\alpha z)^2 e^{-\beta mgz} = 2\pi\alpha^2(\beta mg)^{-3}\bigl(1 - [1 + \beta mgH + \{(\beta mgH)^2/2\}]e^{-\beta mgH}\bigr)$ である。$\beta mgH \gg 1$ の低温領域では，$\tilde{Z}_1(\beta) \simeq 2\pi\alpha^2(\beta mg)^{-3}[1 - \{(\beta mgH)^2 e^{-\beta mgH}/2\}]$ とできるから，一粒子の座標部分からのエネルギーへの寄与は $-\partial\{\log\tilde{Z}_1(\beta)\}/\partial\beta \simeq (3/\beta) - (\beta mgH)^3 e^{-\beta mgH}/(2\beta)$ である。運動量部分からの寄与と合わせて熱容量は, $C(T) \simeq (9/2)Nk - \{(mgH)^4 N/(2k^3T^4)\}e^{-mgH/(kT)}$ となる（随所で $\beta mgH \gg 1$ を使って表式を簡単にした)。$\beta mgH \ll 1$ の高温領域を見るには, $\tilde{Z}_1(\beta)$ の積分での表式で $e^{-\beta mgz}$ を二次まで展開するのがよい。$\tilde{Z}_1(\beta) \simeq (\pi\alpha^2H^3/3)\{1 - (3/4)(\beta mgH) + (3/10)(\beta mgH)^2\}$ となるので，$\log\tilde{Z}_1(\beta) \simeq \log(\pi\alpha^2H^3/3) - (3/4)(\beta mgH) + (3/160)(\beta mgH)^2$ である。一粒子の座標部分からのエネルギーへの寄与は $-\partial\{\log\tilde{Z}_1(\beta)\}/\partial\beta \simeq (3/4)mgH - (3/80)(mgH)^2\beta$ である（第一項は一様に分布した際の位置エネルギー)。よって熱容量は $C(T) \simeq (3/2)Nk + 3(mgH)^2/(80kT^2)$.

5.6 N 個の分子の座標を，(i) $0 \le x_1 < x_2 < \cdots < x_N$ と並べる。剛体的相互作用のため分子の入れ替わりはなく，$a > b > 0$ としたので隣どうしの分子しか相互作用しない。よって圧力の仕事も含めた全ポテンシャルエネルギーは $V(x_1,\ldots,x_N) = P\,x_N + \sum_{i=1}^{N-1} v(x_{i+1} - x_i)$ となる。座標部分のみの分配関数 $\tilde{Z} = \int dx_1\cdots dx_N e^{-\beta V(x_1,\ldots,x_N)}$（積分は (i) の範囲）によって，$\langle\hat{x}_N\rangle = -\beta^{-1}\,\partial\log\tilde{Z}/\partial P$ と書ける。求める密度は $\rho = N/\langle\hat{x}_N\rangle$ である。5-6-4 節と同様に $y_i = x_{i+1} - x_i$ $(i = 1,\ldots,N-1)$ と変数変換する。$x_N = x_1 + \sum_{i=1}^{N-1} y_i$ に注意すれば, $\tilde{Z} = (\int_0^\infty dx_1\, e^{-\beta Px_1})\,(\int_0^\infty dy\, e^{-\beta v(y)-\beta Py})^{N-1} = (\beta P)^{-N}\, e^{-\beta a(N-1)P} \times \{\varphi + (1-\varphi)\,e^{-\beta bP}\}^{N-1}$ となる（ここで $\varphi = e^{\beta v_0}$)。よって $\rho(\beta,P) = \bigl[a + (\beta P)^{-1} + \{b(1-\varphi)/(\varphi e^{\beta Pb} + 1 - \varphi)\}\bigr]^{-1}$ である。

演習問題 6.

6.1 (a) 定義より明らか。(b) $\omega(k) \le \omega$ を満たす k は半径 ω/v_0 の球の第一象限の中にある。よって個数は $(3/8)(4\pi/3)(\omega/v_0)^3(V/\pi^3)$ であり，ω で微分して $g(\omega) = \{(3V)/(2{v_0}^3\pi^2)\}\omega^2$ となる。後は代入して計算するだけ。

6.2 x-方向の変位について調べ, あとで結果を三倍すればよい。(6.4.13), (6.4.21) に対応する結果は，$\omega_{\mathrm{x}}(\boldsymbol{k}) = (2/\sqrt{m})\bigl[\kappa_\parallel\{\sin(ak_{\mathrm{x}}/2)\}^2 + \kappa_\perp\bigl(\{\sin(ak_{\mathrm{y}}/2)\}^2 + \{\sin(ak_{\mathrm{z}}/2)\}^2\bigr)\bigr]^{1/2} \simeq \{{v_\parallel}^2{k_{\mathrm{x}}}^2 + {v_\perp}^2({k_{\mathrm{y}}}^2 + {k_{\mathrm{z}}}^2)\}^{1/2}$ となる。ただし，$v_\parallel = (\kappa_\parallel/m)^{1/2}a$, $v_\perp = (\kappa_\perp/m)^{1/2}a$ とした。後は $\boldsymbol{k}$ 積分を $\boldsymbol{y} = (v_\parallel k_{\mathrm{x}}, v_\perp k_{\mathrm{y}}, v_\perp k_{\mathrm{z}})$ という変数で書き直せば，本文の $(v_0)^3$ を $v_\parallel\,(v_\perp)^2$ に置き換えた結果が得られる。

6.3 まず x-方向の変位だけを考え，添え字 x は省略（最後はこの結果を三倍すればよい）。(6.2.32) に相当する関係から $q_{\boldsymbol{r}^*}=\sum_{\boldsymbol{k}\in\mathcal{K}}\varphi_{\boldsymbol{k}}\xi^{\boldsymbol{k}}_{\boldsymbol{r}^*}$ である。$\mathcal{K}'$ を (6.4.11) で $m_{\mathrm{x}}, m_{\mathrm{y}}, m_{\mathrm{z}}$ が全て奇数の場合の波数ベクトルの集合とする。定義より，$\xi^{\boldsymbol{k}}_{\boldsymbol{r}^*}=\pm\{2/(L+1)\}^{3/2}$ $(\boldsymbol{k}\in\mathcal{K}')$, $\xi^{\boldsymbol{k}}_{\boldsymbol{r}^*}=0$ $(\boldsymbol{k}\notin\mathcal{K}')$ が成り立つ。また，(5.6.23) から $\langle(\varphi_{\boldsymbol{k}})^2\rangle=\{\beta\alpha^{(\boldsymbol{k})}\}^{-1}$, $\langle\varphi_{\boldsymbol{k}}\varphi_{\boldsymbol{k}'}\rangle=0$ $(\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{k}')$ である。これらを合わせれば，$\langle(q_{\boldsymbol{r}^*})^2\rangle=\sum_{\boldsymbol{k}\in\mathcal{K}'}\{2/(L+1)\}^3\{\beta\alpha^{(\boldsymbol{k})}\}^{-1}$ を得る。$\mathcal{K}'$ の定義に注意して L が大きいとして積分に直せば，$\langle(q_{\boldsymbol{r}^*})^2\rangle=(3a^3/\pi^3)\int_{\boldsymbol{k}\in[0,\pi/a]^3}d^3\boldsymbol{k}\{\beta\alpha^{(\boldsymbol{k})}\}^{-1}$ となる。$\boldsymbol{k}=\boldsymbol{0}$ 近辺での積分の挙動が気になるが，$\alpha^{(\boldsymbol{k})}\simeq\kappa a^2|\boldsymbol{k}|^2$ なので，被積分関数は発散するが積分は収束する。これは格子のサイズ L が大きくなっても，格子の中心 $\boldsymbol{r}^*$ での変位が有限にとどまることを意味する。つまり，三次元の結晶格子は安定である。一次元，二次元でも積分の次元が変わるだけで全く同じ評価が得られる。ただし，最終的な積分は $\boldsymbol{k}=\boldsymbol{0}$ の周辺から発散してしまう。これは，$\boldsymbol{r}^*$ での変位が格子のサイズと共にいくらでも大きくなっていくことを意味する。つまり，一次元，二次元の結晶格子は熱的に不安定である。

6.4 $\boldsymbol{q}_{\boldsymbol{r}}, \boldsymbol{q}_{\boldsymbol{r}'}$ を $\boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}'$ と書く。$\boldsymbol{e}$ を格子の軸方向の単位ベクトルとし $\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'=a\boldsymbol{e}$ とする。単純に展開すれば $|(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{q})-(\boldsymbol{r}'+\boldsymbol{q}')|^2=a^2+2a\boldsymbol{e}\cdot(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{q}')+|\boldsymbol{q}-\boldsymbol{q}'|^2$ である。よって $|(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{q})-(\boldsymbol{r}'+\boldsymbol{q}')|-a\simeq\boldsymbol{e}\cdot(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{q}')$ となり，$\tilde{v}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}')\simeq(\kappa/2)\{\boldsymbol{e}\cdot(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{q}')\}^2$ である。たとえば $\boldsymbol{e}=(1,0,0)$ ならば，このバネを介して，$q^{(1)}_{\boldsymbol{r}}$ と $q^{(1)}_{\boldsymbol{r}'}$ は相互作用するが，$q^{(2)}_{\boldsymbol{r}}$ と $q^{(2)}_{\boldsymbol{r}'}$ そして $q^{(3)}_{\boldsymbol{r}}$ と $q^{(3)}_{\boldsymbol{r}'}$ は相互作用しない。全てのポテンシャルを足せば，問題 6.2 のポテンシャルで $\kappa_{\perp}=0$ と置いたものが得られる。つまり互いに独立な一次元的な格子振動が集まった系になった。問題 6.3 の結果を見ると，このような格子振動は不安定なので，変位が微小だという近似は破綻する[2)]。

演習問題 7.

7.1 (7.1.10) を ω で微分すれば $u'_T(\omega)=3\omega^2 f(\omega/T)+(\omega^3/T)f'(\omega/T)$ である。よってピークの条件 $u'_T(\omega)=0$ は，$3f(\omega/T)+(\omega/T)f'(\omega/T)=0$ となる。$3f(x^*)+x^*f'(x^*)=0$ によって x^* を決めれば，ピークの角振動数は $\omega=x^*T$.

7.2 単一の調和振動子の自由エネルギーは $f=(\hbar\omega/2)+\beta^{-1}\log(1-e^{-\beta\hbar\omega})$ である。ゼロ点エネルギーを除いたものを足し上げれば，求める自由エネルギーは $F=V\int_0^\infty d\omega\{\omega^2/(\pi^2c^3)\}\beta^{-1}\log(1-e^{-\beta\hbar\omega})=-(V\pi^2{k_{\mathrm{B}}}^4T^4)/(45c^3\hbar^3)=-\tilde{U}(T)/3$ となる。エントロピーは $S=-\partial F/\partial T=(4V\pi^2{k_{\mathrm{B}}}^4T^3)/(45c^3\hbar^3)=\{4\tilde{U}(T)\}/(3T)$，圧力は $P=-\partial F/\partial V=(\pi^2{k_{\mathrm{B}}}^4T^4)/(45c^3\hbar^3)=\tilde{u}(T)/3$ となる。

2） このようなバネと粒子のモデルが三次元的な格子振動を示さないことは，考えてみれば当たり前だ。このように隣り合う原子の距離を一定に保つという条件を課しただけでは，「結晶」は，この条件を破ることなく，斜めに「ひしゃげる」ことができる。この「結晶」は自分で立っていることもできず斜めに変形してつぶれてしまう。現実の結晶で原子のあいだに働く力は，原子間の距離だけでなく，ある原子を取り囲む最隣接原子の互いの位置関係にも強く依存するはずで（素朴な言い方をすれば，原子から出ている結合の「腕」の互いの角度はほぼ決まっている），現実的な格子振動を記述するにはそういった効果を取り入れる必要がある。

索　　引（I・II 巻）

欧　文

和　文

あ　行

か　行

さ 行

著者略歴

田崎晴明（たざき はるあき）

1986年　東京大学大学院理学系研究科博士課程修了
Princeton大学講師，学習院大学助教授等を経て，
1999年　学習院大学理学部教授
1997年　第1回久保亮五記念賞受賞

主要著書

熱力学—現代的な視点から
（培風館，新物理学シリーズ）

くりこみ群の方法
（共著，岩波書店，岩波講座・現代の物理学）

2008年12月5日　初版発行
2013年10月10日　初版第8刷発行

新物理学シリーズ37
統計力学 I

著者　田崎晴明
発行者　山本　格

発行所　株式会社　培風館
東京都千代田区九段南4-3-12・郵便番号102-8260
電話(03)3262-5256(代表)・振替00140-7-44725

中央印刷・三水舎製本

PRINTED IN JAPAN

ISBN978-4-563-02437-6 C3342